SÉRIE VIII. — TOME IX. N° 7-8-9. JUILLET-AOÛT-SEPTEMBRE 1948.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE
ET
LE RADIUM

L'ATOME DE THOMAS-FERMI DÉDUIT D'UN PRINCIPE VARIATIONNEL

Par G. ALLARD.

Sommaire. — On montre que la théorie de Thomas-Fermi, y compris les conditions aux limites peut s'obtenir en admettant que l'énergie totale de l'atome est stationnaire; l'énergie potentielle est calculée en appliquant la loi de Coulomb et l'énergie cinétique en assimilant le nuage électronique à un gaz de Fermi complètement dégénéré. On établit en outre, pour l'énergie d'ionisation totale d'un atome de nombre atomique Z, l'expression

$$W = -15{,}73\, Z^{\frac{7}{3}}\, eV,$$

qui est vérifiée à 1 pour 100 près pour les atomes légers, à l'exception de l'hydrogène. On apporte en outre des précisions intéressantes à la théorie de Dirac qui, basée sur les idées de Fock, tient compte, dans une certaine mesure, des énergies d'échange.

Le principe de la méthode de Thomas et Fermi pour l'étude des atomes est bien connu [1] : il consiste à assimiler l'ensemble des N électrons constituant, avec un noyau de charge $+Ze$, un atome ou un ion, à un gaz placé dans un champ électrique convenable; la température n'ayant aucune influence sur les propriétés atomiques, on suppose que ce gaz, qui doit obéir à la statistique de Fermi, est complètement dégénéré, c'est-à-dire que sa température absolue est nulle; enfin le champ électrostatique moyen dans lequel sont placés ces électrons est déterminé en appliquant la formule de Poisson. Dans le but de résoudre quelques difficultés qui se présentent dans l'étude des généralisations de la méthode, ainsi que pour permettre d'utiliser des lois d'action autres que la loi de Coulomb, j'ai été conduit à remplacer l'application de la formule de Poisson, ainsi que les conditions aux limites, par un principe d'énergie stationnaire.

Nous supposerons que les N électrons sont assimilables à un milieu électrisé continu, la densité électronique au voisinage d'un point M étant $\mathfrak{N}_{\mathrm{M}}$ à l'intérieur d'un domaine D et nulle au delà de ce domaine, si bien que l'on a

$$\int_{\mathrm{D}} \mathfrak{N}_{\mathrm{M}}\, \mathrm{d}\tau_{\mathrm{M}} = N. \qquad (1)$$

En désignant par r_{MP} la distance des deux points M et P, et par e la charge de l'électron, l'énergie potentielle mutuelle de ces N électrons est

$$\frac{e^2}{2}\int_{\mathrm{D}} \mathfrak{N}_{\mathrm{P}}\, \mathrm{d}\tau_{\mathrm{P}} \int_{\mathrm{D}} \frac{\mathfrak{N}_{\mathrm{M}}}{r_{\mathrm{MP}}}\, \mathrm{d}\tau_{\mathrm{M}}.$$

Si r est la distance du noyau de charge $+Ze$ au point M, l'énergie potentielle du système noyau-électrons vaut :

$$-Ze^2 \int_{\mathrm{D}} \frac{\mathfrak{N}_{\mathrm{M}}}{r}\, \mathrm{d}\tau_{\mathrm{M}}.$$

Calculons maintenant l'énergie cinétique dans l'hypothèse d'un gaz de Fermi complètement dégénéré. Le nombre d'électrons au voisinage d'un point M dont l'impulsion est comprise entre p et $p + \mathrm{d}p$ est, si h est la constante de Planck, $\frac{8\pi}{h^3} p^2\, \mathrm{d}p\, \mathrm{d}\tau_{\mathrm{M}}$; comme seuls les états de plus basse énergie sont occupés, l'impulsion doit être au plus égale à une valeur p_0 telle que

$$\mathfrak{N}_{\mathrm{M}} = \int_0^{p_0} \frac{8\pi}{h^3} p^2\, \mathrm{d}p = \frac{8\pi}{3h^3} p_0^3.$$

[1] On se reportera utilement à L. BRILLOUIN, L'atome de Thomas-Fermi et la méthode du champ « self consistent », n° **160** des *Actualités scientifiques et Industrielles*, Hermann et Cie, éditeurs, 1934.

L'énergie cinétique totale des $\mathcal{N}_M d\tau_M$ électrons environnant le point M est donc

$$\int_0^{p_0} \frac{p^2}{2m} \frac{8\pi}{h^3} p^2 \, dp \, d\tau_M = \frac{4\pi}{5h^3 m} p_0^5 \, d\tau_M.$$

m étant la masse de l'électron, et l'énergie cinétique totale vaut, en substituant la valeur de p_0

$$\frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \int_D \mathcal{N}_M^{\frac{5}{3}} \, d\tau_M.$$

L'énergie totale du système considéré est donc

$$W = \frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \int_D \mathcal{N}_M^{\frac{5}{3}} \, d\tau_M - Ze^2 \int_D \frac{\mathcal{N}_M}{r} \, d\tau_M + \frac{e^2}{2} \int_D \mathcal{N}_P \, d\tau_P \int_D \frac{\mathcal{N}_M}{r_{MP}} \, d\tau_M. \quad (2)$$

Nous allons admettre que cette énergie doit être stationnaire, c'est-à-dire que

$$\delta W = 0,$$

aussi bien lorsqu'on fait varier $\mathcal{N}_M$ que lorsqu'on fait varier le domaine D à l'extérieur duquel $\mathcal{N}_M$ est nul.

La variation δW doit d'ailleurs laisser constante le nombre N d'électrons donné par (1). Il en résulte, A étant une constante :

1° Qu'en annulant le coefficient de $\delta\mathcal{N}_M$, on a

$$\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \mathcal{N}_M^{\frac{2}{3}} - \frac{Ze^2}{r} + e^2 \int_D \frac{\mathcal{N}_P}{r_{MP}} \, d\tau_P + A = 0. \quad (3)$$

2° Qu'en annulant la variation due à celle du domaine d'intégration D

$$\mathcal{N}_M = 0 \quad \text{sur la surface de D.} \quad (4)$$

On peut faire disparaître le signe d'intégration de la formule (3) en prenant le laplacien, ce qui donne

$$\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \Delta\left(\mathcal{N}_M^{\frac{2}{3}}\right) - 4\pi e^2 \mathcal{N}_M = 0. \quad (5)$$

Dans le cas particulier, qui nous intéressera seul ici, où $\mathcal{N}_M$ ne dépend que de la distance r au noyau, un calcul élémentaire permet de remplacer (3) et (5) par

$$\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \mathcal{N}_M^{\frac{2}{3}} - \frac{Ze^2}{r} + 4\pi e^2 \left[\frac{1}{r}\int_0^r x^2 \mathcal{N}_P \, dx + \int_r^{r_0} x \mathcal{N}_P \, dx\right] + A = 0,$$

$$\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\mathcal{N}_M^{\frac{2}{3}}}{dr}\right) - 4\pi e^2 \mathcal{N}_M = 0,$$

r_0 étant le rayon de la sphère à l'extérieur de laquelle $\mathcal{N}_M$ est nul. Ces équations se simplifient en posant

$$r \mathcal{N}_M^{\frac{2}{3}} = f. \quad (6)$$

Elles deviennent

$$\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} f - Ze^2 + 4\pi e^2 \left[\int_0^r x^{\frac{1}{2}} f^{\frac{3}{2}} \, dx + r\int_r^{r_0} x^{-\frac{1}{2}} f^{\frac{3}{2}} \, dx\right] + Ar = 0, \quad (7)$$

$$\frac{d^2 f}{dr^2} = \frac{8\pi m e^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} r^{-\frac{1}{2}} f^{\frac{3}{2}}. \quad (8)$$

Si enfin on substitue, dans (7), la valeur de $f^{\frac{3}{2}}$ donnée par (8), on obtient

$$A = -\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} f'(r_0), \quad (9)$$

$$f(0) = \frac{2Zme^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (10)$$

La condition (4) se traduit par

$$f(r_0) = 0. \quad (11)$$

Si enfin, on substitue la valeur de $\mathcal{N}_M$ déduite de (6) et (8) dans (1), on obtient, compte tenu de (10) et (11)

$$r_0 f'(r_0) = \frac{2(N-Z)me^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}}. \quad (12)$$

Le problème revient donc à intégrer l'équation (8) avec les conditions (10), (11) et (12). On voit facilement que l'on retrouve ainsi les résultats classiques de la théorie de Thomas et Fermi ([2]) en posant

$$x = \left(\frac{32\pi^2}{3h^3}\right)^{\frac{2}{3}} Z^{\frac{1}{3}} 2me^2 r,$$

$$f = \frac{2Zme^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} \varphi(x),$$

car les équations deviennent alors

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = x^{-\frac{1}{2}} \varphi^{\frac{3}{2}}, \quad (8^{bis})$$

$$\varphi(0) = 1, \quad (10^{bis})$$

$$\varphi(x_0) = 0, \quad (11^{bis})$$

$$x_0 \varphi'(x_0) = \frac{N}{Z} - 1. \quad (12^{bis})$$

Calcul de l'énergie totale. — Nous pouvons aussi calculer l'énergie totale donnée par (2). En multipliant (3) par $\mathcal{N}_M d\tau_M$ et intégrant dans tout

([2]) Cela nous dispense d'étudier davantage ces équations. On se reportera par exemple au livre de L. Brillouin déjà cité.

l'espace D, on a

$$\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\int_D \mathfrak{N}_M^{\frac{5}{3}}\,d\tau_M$$
$$-Ze^2\int_D \frac{\mathfrak{N}_M}{r}\,d\tau_M + e^2\int_D \mathfrak{N}_P\,d\tau_P\int_D \frac{\mathfrak{N}_M}{r_{MP}}\,d\tau_M + AN = 0,$$

ce qui permet d'écrire (2) sous la forme

$$W = \frac{h^2}{20m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\int_D \mathfrak{N}_M^{\frac{5}{3}}\,d\tau_M - \frac{Ze^2}{2}\int_D \frac{\mathfrak{N}_M}{r}\,d\tau_M - \frac{1}{2}AN$$
$$= \frac{\pi h^2}{5m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\int_0^{r_0} r^{-\frac{1}{2}} f^{\frac{5}{2}}\,dr$$
$$-2\pi Ze^2\int_0^{r_0} r^{-\frac{1}{2}} f^{\frac{3}{2}}\,dr + \frac{h^2}{4m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} N f'(r_0).$$

Or, on peut écrire

$$\int_0^{r_0} r^{-\frac{1}{2}} f^{\frac{5}{2}}\,dr = \int_0^{r_0} f r^{-\frac{1}{2}} f^{\frac{3}{2}}\,dr$$
$$= \int_0^{r_0} f\,\frac{h^2}{8\pi me^2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} f''\,dr$$

et l'on peut vérifier par différentiation que l'on a

$$\int_0^{r} f(x) f''(x)\,dx = \frac{5}{7} f(r) f'(r)$$
$$-\frac{5}{7} r f'^2(r) - \frac{5}{7} f(0) f'(0)$$
$$+\frac{4}{7}\,\frac{8\pi me^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} r^{\frac{1}{2}} f^{\frac{5}{2}}(r),$$

d'où, en tenant compte de (10), (11) et (12)

$$\int_0^{r_0} r^{-\frac{1}{2}} f^{\frac{5}{2}}\,dr = -\frac{5}{28\pi}[(N-Z) f'(r_0) + Z f'(0)].$$

Comme

$$\int_0^{r_0} r^{-\frac{1}{2}} f^{\frac{3}{2}}\,dr = \frac{h^2}{8\pi me^2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\int_0^{r_0} f''\,dr$$
$$= \frac{h^2}{8\pi me^2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}[f'(r_0) - f'(0)],$$

on a

$$W = -\frac{h^2}{28m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}[(N-Z) f'(r_0) + Z f'(0)]$$
$$-\frac{Zh^2}{4m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}[f'(r_0) - f'(0)] + \frac{Nh^2}{4m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} f'(r_0)$$
$$= \frac{3h^2}{14m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}[(N-Z) f'(r_0) + Z f'(0)].$$

Dans le cas particulier de l'atome neutre, $N = Z$ et l'on peut écrire

$$W = \frac{3h^2}{14m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} Z f'(0) = \frac{6}{7}\,\frac{me^4}{h^2}\left(\frac{32\pi^2}{3}\right)^{\frac{2}{3}} Z^{\frac{7}{3}} \varphi'(0).$$

Or, dans ce cas, on a (³),

$$\varphi'(0) = -1{,}58856\ldots.$$

Si l'on exprime l'énergie en électron-volts, on obtient ainsi

$$W = -20{,}5\,Z^{\frac{7}{3}}. \qquad (13)$$

Cette grandeur doit représenter l'énergie d'ionisation totale d'un atome de nombre atomique Z, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour arracher les Z électrons de cet atome. Cette formule, très simple, ne doit évidemment être exacte que pour des atomes très lourds. Il est cependant intéressant de remarquer que, en modifiant le facteur numérique 20,5 on obtient un accord remarquable avec l'expérience pour les éléments légers, les seuls pour lesquels toutes les énergies d'ionisation ont été mesurés. Le tableau suivant donne la comparaison entre les grandeurs calculées et mesurées(⁴); les valeurs calculées l'ont été par la formule

$$W = -15{,}73\,Z^{\frac{7}{3}}.$$

Élément.	Z.	$-W$ calculé.	$-W$ mesuré.
H......	1	15,73	13,54
He......	2	79,40	78,63
Li......	3	204,20	202,49
Gl......	4	399,50	397,15
B.......	5	672,45	667,59
C.......	6	1029	1024,87
N.......	7	1474,60	1473,37
O.......	8	2013,20	2032,98

On voit que, sauf pour l'hydrogène, l'accord est réalisé à 1 pour 100 près environ. Il est cependant étrange que la constante empirique soit inférieure à la constante théorique; la théorie ne tenant pas compte des phénomènes d'échange, on aurait pu s'attendre, en effet, à ce que l'énergie mesurée soit inférieure à l'énergie calculée de façon à assurer une plus grande stabilité de l'édifice.

Généralisation de la théorie. — Il serait donc utile de pouvoir tenir compte, au moins partiellement, des énergies d'échange. Or, on a pu montrer (⁵) que la théorie de Thomas-Fermi constitue une première approximation de la méthode du « champ self-consistent » de Hartree, laquelle ne tient pas compte non plus, des phénomènes d'échange. Mais Fock a modifié la théorie de Hartree de façon à en tenir compte dans une certaine mesure et, en s'appuyant sur les calculs de Fock, Dirac a modifié la théorie de Fermi et montré qu'il

(³) L. Brillouin, *loc. cit.*
(⁴) Les valeurs mesurées sont extraites des *Tables annuelles de Constantes*.
(⁵) L. Brillouin, *loc. cit.*

s'introduit simplement une énergie supplémentaire entre deux électrons situés dans le même élément de volume $d\tau$ et ayant des impulsions $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}'$ et ayant même direction de spin; cette énergie supplémentaire [6] vaut $-\frac{e^2 h^2}{\pi |p - p'|^2}$. Or, les électrons de spin donné ayant une impulsion comprise entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p}' + d\mathbf{p}'$ sont au nombre de $\frac{1}{h^3} dp'_x\, dp'_y\, dp'_z$ par unité de volume. Pour un électron donné nous aurons donc une énergie supplémentaire

$$-\frac{e^2}{\pi h}\int_0^{p_0} \frac{dp'_x\, dp'_y\, dp'_z}{|p - p'|^2} = -\frac{4 e^2 p_0}{h} F(\eta)$$

avec

$$\eta = \frac{p}{p_0}, \qquad F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta}\log\frac{1+\eta}{1-\eta}.$$

Comme, dans le volume $d\tau$, il y a $\frac{8\pi p^2\, dp}{h^3}$ électrons, il y aura, pour ce volume, une énergie supplémentaire

$$-\frac{32\pi e^2 p_0}{h^4} d\tau \int_0^{p_0} p^2\, dp\, F(\eta) = -\frac{8\pi e^2 p_0^4}{h^4} d\tau.$$

Dans ce calcul, chaque électron a été compté deux fois. Nous obtiendrons donc, pour l'édifice entier, l'énergie

$$-\frac{4\pi e^2}{h^4}\int_D p_0^4\, d\tau = -\frac{3e^2}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\int_D \mathfrak{N}^{\frac{4}{3}}\, d\tau.$$

L'énergie totale du système est

$$W = \frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\int_D \mathfrak{N}^{\frac{5}{3}}\, d\tau - \frac{3e^2}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\int_D \mathfrak{N}^{\frac{4}{3}}\, d\tau - Ze^2\int_D \frac{\mathfrak{N}}{r}\, d\tau + \frac{e^2}{2}\int_D \mathfrak{N}_P\, d\tau_P \int_D \frac{\mathfrak{N}_M}{r_{MP}}\, d\tau_M. \qquad (14)$$

C'est pour cette nouvelle expression de l'énergie que nous devons écrire $\delta W = 0$ sous la condition

$$\int_D \mathfrak{N}\, d\tau = N.$$

En annulant le coefficient de $\delta\mathfrak{N}$, on trouve ainsi

$$\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\mathfrak{N}^{\frac{2}{3}} - 2e^2\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\mathfrak{N}^{\frac{1}{3}} - \frac{Ze^2}{r} + e^2\int_D \frac{\mathfrak{N}_P}{r_{MP}}\, d\tau_P + A = 0. \qquad (15)$$

Annulant ensuite la variation due à celle de D en tenant compte de (15), il vient

$$\frac{h^2}{5m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\mathfrak{N}^{\frac{5}{3}} - \frac{e^2}{2}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\mathfrak{N}^{\frac{4}{3}} = 0 \quad \text{sur la surface.}$$

Donc, sur cette surface, ou bien

$$\mathfrak{N} = 0$$

ou bien

$$\mathfrak{N} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{5me^2}{2h^2}\right)^3. \qquad (16)$$

Nous reviendrons dans un instant sur ces conditions, mais auparavant, nous devons examiner les conséquences de l'équation (15) dans l'hypothèse où $\mathfrak{N}$ ne dépend que de la distance r au noyau. En posant

$$r\left[\mathfrak{N}^{\frac{2}{3}} - \frac{4me^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}}\mathfrak{N}^{\frac{1}{3}}\right] = f \qquad (17)$$

et en prenant le laplacien de (15), il vient

$$\frac{d^2 f}{dr^2} = \frac{8\pi me^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} r\mathfrak{N}. \qquad (18)$$

La substitution de $\mathfrak{N}$ donné par (18) dans (15) donne

$$A = -\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} f'(r_0), \qquad (19)$$

$$f(0) = \frac{2Zme^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad (20)$$

et la même substitution dans (1) donne

$$r_0 f'(r_0) - f(r_0) = \frac{2(N-Z)me^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}}. \qquad (21)$$

Nous pouvons résoudre l'équation (17), ce qui donne

$$\mathfrak{N}^{\frac{1}{3}} = \frac{2me^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} \pm \sqrt{\frac{4m^2e^4}{h^4}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}} + \frac{f}{r}}. \qquad (22)$$

Lorsque r est suffisamment petit, f est positif puisqu'il en est ainsi de $f(0)$; pour que $\mathfrak{N}$ soit positif, une valeur négative de $\mathfrak{N}$ étant inconcevable, on doit prendre le signe + devant le radical. Il en résulte que $\mathfrak{N}$ ne peut jamais s'annuler. Par conséquent, la condition $\mathfrak{N} = 0$ sur la surface est à rejeter et c'est la condition (16) seule que nous devrons considérer.

En posant

$$x = \left(\frac{32\pi^2}{3}\right)^{\frac{2}{3}} Z^{\frac{1}{3}}\frac{2me^2}{h^2} r,$$

$$f(r) = \frac{2Zme^2}{h^2}\left(\frac{8\pi}{3}\right)^{\frac{2}{3}}\varphi(x),$$

$$\alpha = \left(\frac{3}{32\pi^2 Z^2}\right)^{\frac{1}{3}},$$

[6] Dans cette expression, $|p - p'|^2$ est une abréviation pour

$$(p_x - p'_x)^2 + (p_y - p'_y)^2 + (p_z - p'_z)^2.$$

on peut résumer les équations obtenues de la façon suivante :

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = x\left[\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \frac{\varphi}{x}}\right]^3, \quad (23)$$

$$\varphi(0) = 1, \quad (24)$$

$$\varphi(x_0) = -\frac{15}{16}\alpha^2 x_0, \quad (25)$$

$$x_0\,\varphi'(x_0) - \varphi(x_0) = \frac{N}{Z} - 1. \quad (26)$$

Les équations (23), (24) et (26) sont celles de la théorie de Dirac, comme on s'en rendra compte en se reportant au livre déjà cité de L. Brillouin. Mais l'équation (25) est nouvelle; elle fixe la valeur de x_0, c'est-à-dire la distance au delà de laquelle la densité électronique est nulle, et apporte par là des précisions très importantes.

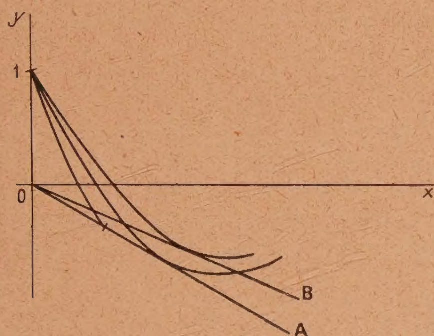


Fig. 1.

La discussion est très semblable à celle des équations de la théorie de Dirac. Traçons les deux droites OA d'équation $y + \alpha^2 x = 0$ et OB d'équation $y + \frac{15}{16}\alpha^2 x = 0$, et voyons l'allure des courbes intégrales de (23) partant du point $x = 0$, $\varphi(0) = 1$. Pour une pente à l'origine $\varphi'(0) < -B$ où B dépend d'ailleurs de α, donc de Z, la courbe rencontre en un certain point la droite OA au delà de laquelle elle n'existe plus; mais, et c'est ce qui distingue la présente théorie de celle de Dirac, ce point n'a aucune signification physique; c'est au point où elle rencontre OB que nous devons l'interrompre, la densité électronique devenant alors constamment nulle. D'après (25) la tangente en ce point doit rencontrer l'axe Oy en un point d'ordonnée $1 - \frac{N}{Z}$; ce point étant situé au-dessus de l'axe des x, on a affaire à un ion positif.

La pente à l'origine augmentant, deviendra égale à $-$B et la courbe sera alors tangente à OA; elle se prolongera alors au delà et rencontrera la droite OB en un deuxième point. Nous avons donc deux points d'intersection avec OB et il est facile de voir que le premier point correspond à un ion positif, le second à un ion négatif. Cela ne veut pas dire naturellement qu'une même courbe décrira *à la fois* un ion positif et un ion négatif car il faudrait pour cela que les valeurs N_1 et N_2 données par la rencontre de la tangente avec l'axe Oy soient entières, ce qui n'aura généralement pas lieu simultanément. Cela signifie simplement que ce sont les mêmes genres de courbes qui interprètent à la fois les ions positifs et les ions négatifs.

La pente à l'origine augmentant encore, la courbe ne rencontrera plus la droite OA, mais pourra encore rencontrer OB en deux points jusqu'à ce que, la pente à l'origine prenant une valeur $-B'$, la courbe soit tangente à OB. Dans ce cas, la tangente au point x_0 est la droite OB elle-même et l'on a $N = Z$: on a affaire à l'atome neutre. Pour une pente à l'origine supérieure à $-B'$, la courbe ne rencontre plus la droite OB et n'a par suite plus de signification physique.

On voit d'après cela que l'ion négatif le plus fortement chargé que l'on puisse espérer réaliser est celui qui correspond au deuxième point de rencontre avec OB de la courbe tangente à OA. Comme l'indique L. Brillouin, une évaluation très grossière montre que l'on ne peut guère songer à interpréter ainsi des ions négatifs plus que monovalents. Il serait cependant souhaitable qu'une étude mathématique complète de l'équation (23) permette des déterminations numériques exactes, en particulier celle de l'énergie d'ionisation totale d'un atome neutre, comme nous avons pu le faire pour le modèle initial de Thomas-Fermi.

Quoi qu'il en soit, il me semble que la présente théorie apporte des précisions utiles à la théorie de Dirac; elle a d'autre part l'avantage de pouvoir s'appliquer à des lois de force autres que la loi de Coulomb. En particulier, on peut substituer à celle-ci une loi du type $\frac{e^{-kr}}{r}$, comme le veut la théorie du méson de Yukawa. C'est en somme ce que j'ai fait dans un article antérieur consacré à l'étude de la stabilité des noyaux lourds [7].

[7] G. ALLARD, Étude théorique sur le défaut de masse et la stabilité β des noyaux lourds. *J. de Physique et le Radium*, mars 1947, VIII, **3**, p. 65-72.

Manuscrit reçu le 25 juillet 1948.

THÉORIE GÉNÉRALE DES MÉTHODES DE MESURE DES RAYONS X

Par H. TELLEZ-PLASENCIA.
Chargé de recherches au C. N. R. S.
Laboratoire central des Services chimiques de l'État.

Sommaire. — Les méthodes de mesure de quantité ou d'intensité de rayonnement X indiquent en fait l'énergie transformée dans l'organe récepteur, et qui y produit un effet soit thermique, soit ionisant. Ces phénomènes ont pour agents immédiats les électrons libérés par effet Compton ou par effet photoélectrique. Le bilan théorique de ces processus est étudié dans le cas des divers récepteurs en usage, et permet de prévoir la relation entre l'énergie transportée par le faisceau et la grandeur directement mesurée : quantité d'électricité produite par ionisation dans les chambres ou les compteurs, noircissement pour la plaque photographique.

Toutes les méthodes de mesure utilisées pour déterminer, soit la quantité, soit l'intensité d'un rayonnement de Rœntgen, mesurent, non pas l'énergie des photons eux-mêmes, mais la fraction de cette énergie qu'a été retenue par la matière, dans l'organe récepteur, et transformée en une forme quelconque de travail : *thermique* (calorimètre, bolomètre, thermopile) ou *ionisant* (fluorescence, photoconductivité, photoémission, effet photographique, ionisation d'un gaz ou d'un liquide). Dans le cas de l'ionisation, nous pouvons mesurer, soit le nombre d'actes d'absorption (compteurs), soit l'énergie libérée (chambres d'ionisation).

Tous ces effets ont comme agents immédiats des électrons, libérés au moment de l'absorption, qui agissent comme la cause primaire des manifestations observables. Les processus de libération des électrons sont complexes et variés; la théorie que nous allons développer, cherche à établir un bilan énergétique de l'ensemble de ces processus.

Les électrons sont libérés par deux mécanismes différents : la diffusion Compton et l'effet photoélectrique, qui à son tour se manifeste sous deux formes : l'effet photoélectrique primaire et l'effet Auger, ou de conversion interne. Dans tous les cas, nous devons envisager deux comptabilités différentes : celle du nombre et celle de l'énergie des électrons de chaque espèce.

Chacune des formes d'interaction entre les photons de rayons X et la matière est définie quantitativement par un coefficient, qui détermine la probabilité de l'acte envisagée.

1. **Électrons de recul.** — Si les rayons X possèdent une énergie quantique considérable, ou si le nombre atomique de l'absorbant est bas; en un mot, si l'énergie de liaison des électrons est faible par rapport à celle du quantum incident, l'effet Compton devient comparable à l'absorption vraie. L'énergie diffusée par effet Compton, dont le taux global est donné par le coefficient de diffusion σ_C, apparaît sous deux formes différentes : une partie de l'énergie, définie par le coefficient σ_S, est réellement diffusée sous forme de photons modifiés; l'autre, déterminée par le coefficient σ_E, donne lieu à la formation d'électrons de recul, dont l'énergie se dégrade dans l'espace avoisinant leur point d'origine. Les trois coefficients sont liés par la relation additive

$$\sigma_C = \sigma_S + \sigma_E.$$

Les expressions quantitatives de ces coefficients sont donnés par les formules bien connues de Compton et de Klein-Nishina; celle-ci est plus exacte pour les longueurs d'onde courtes.

Le *nombre* des électrons de recul est donné par le coefficient σ_C, puisqu'un électron de recul est émis par chaque acte d'absorption; leur *énergie*, par le coefficient σ_E, par définition.

2. **Photoélectrons. Mécanismes d'émission.** — L'acte primaire de l'absorption d'un photon par un atome, est l'ionisation de l'un de ses niveaux, avec émission d'un photoélectron, dit *de premier ordre*, ayant une énergie cinétique égale au reliquat de l'énergie du photon, après avoir réalisé le travail d'arrachement. Le coefficient d'absorption photoélectrique qui définit la probabilité de cet effet est désigné par le symbole τ, qui détermine à la fois le *nombre* des photoélectrons de premier ordre, puisqu'il y a émission de l'un d'eux par chaque

acte d'absorption, et leur énergie, d'après les formules exponentielles $n = n_0 e^{-\tau x}$; $I = I_0 e^{-\tau x}$.

L'atome ionisé revient à son état stable :

a. Par *fluorescence*, en captant un électron libre et en émettant un photon $h\nu_C$, ν_C étant l'énergie propre du niveau ionisé ([1]);

b. Par *effet Auger*, ou par conversion interne, sans émission de radiation, qui est remplacée par l'émission d'un deuxième photoélectron : on désigne celui-ci sous le nom d'électron de deuxième ordre, ou caractéristique.

La probabilité d'émission d'un photon de fluorescence est désignée par le symbole u_S et celle d'un électron caractéristique par u_E; les deux sont évidemment complémentaires, elles varient pour les différents niveaux atomiques, et sont fonction du nombre atomique.

Le *nombre* total de photoélectrons de tous ordres sera exprimé par un coefficient $a\tau > \tau$ puisqu'il y a une certaine probabilité que chaque acte d'absorption soit suivi de l'expulsion de deux électrons, et qu'en tout cas un électron de premier ordre est constamment émis.

L'*énergie* de l'ensemble des photoélectrons sera définie par un coefficient $\alpha\tau < \tau$, puisqu'une partie de l'énergie absorbée est réémise sous forme de photons de fluorescence, et perdue.

La théorie se propose de déterminer les valeurs de a et de α.

La fraction d'énergie que l'on retrouve sous forme de travail électronique utilisable, par unité de longueur de l'absorbant, et en supposant une distribution uniforme du rayonnement, est

$$W = I_0(\alpha\tau + \sigma_E),$$

I_0 étant l'énergie incidente. Dans une tranche d'épaisseur dx, le travail sera

$$\mathrm{d}W = I_0(\alpha\tau + \sigma_E)\,\mathrm{d}x$$

et si le rayonnement a traversé d'abord une épaisseur x,

$$\mathrm{d}W = I_0\, e^{-\mu x}(\alpha\tau + \sigma_E)\,\mathrm{d}x$$

(μ = coefficient d'absorption globale, $\mu = \tau + \sigma_C$).

En intégrant cette expression pour l'épaisseur utile totale X, nous obtenons :

$$\left.\begin{aligned} W &= I_0\gamma(\alpha\tau + \sigma_E) \\ \text{avec} \quad \gamma &= \int_0^X e^{-\mu x}\,\mathrm{d}x = \frac{1 - e^{-\mu X}}{\mu}. \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

([1]) Nous utilisons l'indice C pour désigner l'un quelconque des niveaux atomiques : $C = K, L, M, N, \ldots$; $C + 1 = L, M, N, O, \ldots$, désignera éventuellement le niveau suivant.

Si la méthode utilisée ne nous permet pas d'obtenir directement W en unités absolues, nous devrons affecter l'expression ci-dessus d'un coefficient C, qui exprime l'unité de mesure utilisée : nous aurons donc

$$W = CI_0\gamma(\alpha\tau + \sigma_E) = CI_0F(\lambda). \qquad (2)$$

Le nombre d'électrons libérés sera obtenu de la même façon : nous aurons encore

$$N = Cn_0\gamma(a\tau + \sigma_C) = Cn_0 f(\lambda). \qquad (3)$$

Le processus de libération des photoélectrons dans les différents niveaux atomiques a fait l'objet d'une étude de Küstner [1] pour le cas de la photoémission des métaux; un raisonnement analogue peut servir pour notre propre but.

3. **Photoélectrons de premier ordre.** — Le coefficient d'absorption photoélectrique τ définit

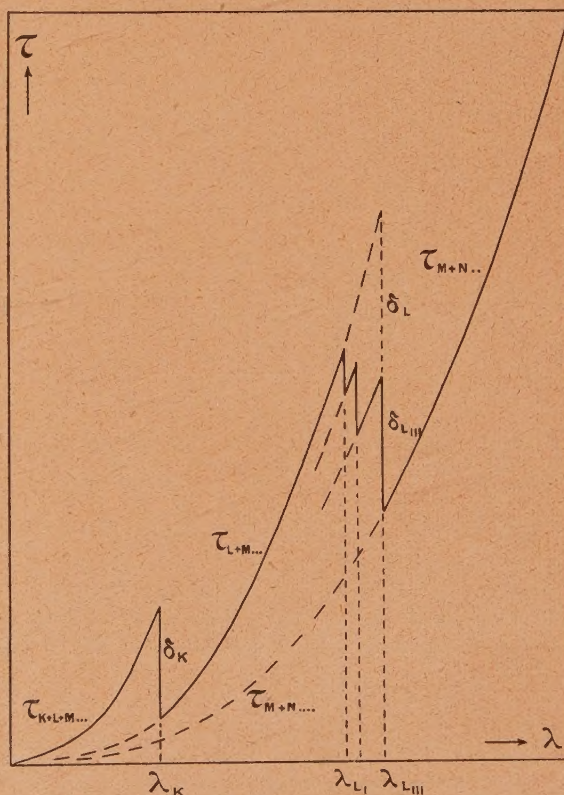


Fig. 1.

la probabilité d'absorption *pour l'ensemble des niveaux atomiques*. Mais chaque niveau fournit des électrons en un nombre et avec une énergie différente. La courbe de τ en fonction de λ (*fig.* 1) montre des discontinuités : chacune correspond au point où l'énergie du quantum atteint la valeur critique d'un niveau plus interne, et permet d'en

arracher un électron; mais l'absorption des autres niveaux extérieurs ne s'arrête pas. L'on peut donc définir des coefficients d'absorptions propres à chaque niveau, entre la longueur d'onde caractéristique de ce niveau et l'origine, $\lambda = 0$. Nous aurons donc des coefficients partiels, $\tau_C = \tau_K, \tau_L, \tau_M, \ldots$, qui expriment la probabilité d'absorption d'un quantum et d'émission d'un photoélectron primaire, du niveau considéré.

Ces coefficients peuvent être étudiés au niveau des discontinuités, où il nous est permis de connaître, pour une même longueur d'onde, la contribution d'un nouveau niveau, ou le défaut de cette contribution. Cette étude a été faite par Richtmyer [2, 3]. L'amplitude d'une discontinuité est donnée par le rapport des coefficients d'absorption mesurés des deux côtés de la discontinuité. Pour une discontinuité quelconque $C\,(C = K, L, M, \ldots)$, le rapport $\delta_C = \frac{\tau_c}{\tau_l}$ (avec τ_c = coefficient d'absorption du côté des longueurs d'onde courtes, et τ_l = du côté des ondes longues, les deux valeurs de ces coefficients correspondant à la longueur d'onde caractéristique λ_C exprime le rapport des nombres d'actes d'absorption, et partant des nombres de photoélectrons émis avec ou sans la participation du niveau C (²); ainsi

$$\delta_C = \frac{n_C + n_{C+1} + \ldots}{n_{C+1} + n_{C+2} + \ldots}.$$

Pour le seul niveau C, le nombre relatif des photoélectrons émis par ce niveau, par rapport à l'ensemble de l'atome, sera donné par

$$Q_C = 1 - \frac{1}{\delta_C} = \frac{n_C}{n_C + n_{C+1} + \ldots}, \tag{4}$$

tandis que le nombre relatif des photoélectrons émis par les niveaux restants est

$$P_C = \frac{1}{\delta_C} = \frac{n_{C+1} + n_{C+2} + \ldots}{n_C + n_{C+1} + \ldots}, \qquad P_C + Q_C = 1. \tag{5}$$

Ainsi, si τ est le coefficient mesuré pour une longueur d'onde inférieure à celle de la discontinuité K, le coefficient d'absorption pour les niveaux

$$K + L + M + N + \ldots$$

sera τ; pour $L + M + N, \ldots$, il sera τP_K; pour $M + N, \ldots$, il sera $\tau P_K P_L$, etc. L'absorption par le seul niveau K sera $\tau\, Q_K$; par le seul niveau L, $\tau P_K Q_L$; par le seul niveau M, $\tau P_K P_L Q_M$. Évidemment, pour le niveau le plus extérieur $\delta = \infty$, $P = 0$ et $Q = 1$; si ce dernier niveau est N, l'absorption particulière sera pour lui $\tau P_K P_L P_M$. Pour la zone d'absorption L, $(\lambda_K < \lambda < \lambda_{L_1})$, les termes en K disparaissent; pour la zone M disparaissent ceux en K et en L, etc.

L'énergie cinétique des photoélectrons de premier ordre arrachés à un niveau quelconque C est exprimée par

$$eV = h\nu - h\nu_C = h\nu\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_C}\right), \tag{6}$$

tandis que le travail d'arrachement peut être représenté par

$$h\nu_C = h\nu\left(\frac{\lambda}{\lambda_C}\right), \tag{7}$$

λ étant la longueur d'onde incidente, et λ_C celle qui correspond à la fréquence propre du niveau.

Nous ferons

$$L_C = \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_C}\right), \qquad M_C = \frac{\lambda}{\lambda_C}, \qquad L_C + M_C = 1. \tag{8}$$

Nous parvenons ainsi aux expressions suivantes pour le nombre et pour l'énergie des photoélectrons de premier ordre libérés dans une épaisseur X d'absorbant [formule (1)].

Niveau.	Nombre.	Énergie.	
K.........	$n_0\gamma\tau Q_K$	$n_0 h\nu\gamma\tau L_K Q_K$	
L.........	$n_0\gamma\tau P_K Q_L$	$n_0 h\nu\gamma\tau L_L P_K Q_L$	
M........	$n_0\gamma\tau P_K P_L Q_M$	$n_0 h\nu\gamma\tau L_M P_K P_L Q_M$	(9)
....	....	....	
C (dernier niveau)..	$n_0\gamma\tau P_K P_L \ldots P_{C-1}$	$n_0 h\nu\gamma\tau L_C P_K P_L \ldots P_{C-1}$	

Le calcul pourrait se borner même pour les absorbants lourds aux seuls niveaux K et L, dont chacun, d'après Richtmyer [2] assure environ 80 pour 100 de l'émission de tous les niveaux égaux ou inférieurs; pourtant, pour les rayonnements de grande longueur d'onde il y a intérêt à tenir compte des niveaux extérieurs.

4. **Photoélectrons caractéristiques**. — La probabilité d'émission d'un de ces électrons est égale au produit de celle τ, d'un autre de premier ordre, qui est toujours le premier acte d'absorption, par la probabilité u_E de production de l'effet Auger pour le même niveau : cette probabilité est complémentaire de celle, u_S d'émission d'un photon de fluorescence : $u_E + u_S = 1$.

La probabilité u_S d'émission d'un photon, n'a une valeur appréciable que pour les niveaux de grande énergie [4] pour les niveaux internes et pour les corps lourds. Les deux constantes sont, évidemment, indépendantes de la longueur d'onde incidente, puisqu'il s'agit d'un acte ultérieur à l'absorption.

L'énergie des électrons Auger dépend évidemment de la configuration qui leur donne naissance; les

(²) Ce rapport est considéré constant dans toute la zone de longueurs d'onde où se produit l'absorption des niveaux intéressés. Ceci serait exact si les valeurs expérimentales de τ, qui obéissent à la formule $\tau = p\lambda^q$, donnaient, de chaque valeur de la discontinuité, des valeurs différentes de p, mais constantes de q. En réalité, q varie un peu, mais la variation est assez légère pour pouvoir la négliger.

transitions possibles sont multiples et complexes, ainsi que l'ont étudié, par exemple, Ference [5] et Miller [6]. Cependant Küstner [1] et Kirschner [7] admettent que les plus grand nombre de ces électrons possèdent une énergie égale à celle du niveau correspondant. De toute façon l'erreur ainsi commise ne serait pas considérable : nous prenons donc, en première approximation, l'expression (7) pour l'énergie de ces électrons.

Nous aurons donc, pour déterminer le nombre et l'énergie des photoélectrons de deuxième ordre, les formules suivantes :

Niveau.	Nombre.	Énergie.	
K......	$n_0\gamma\tau u_{EK}Q_K$	$n_0 h\nu\gamma\tau u_{EK}M_K Q_K$	
L......	$n_0\gamma\tau u_{EL}P_K Q_L$	$n_0 h\nu\gamma\tau u_{EL}M_L P_K Q_L$	(10)
M.....	$n_0\gamma\tau P_K P_L Q_M$	$n_0 h\nu\gamma\tau M_M P_K P_L Q_M$	
....	....	....	

Si nous additionnons, niveau par niveau, les formules de ce tableau et celles du tableau (9) correspondant aux électrons de premier ordre, nous obtenons : pour le nombre, le facteur $(1 + u_{EC})$, qui devient égal à 2 pour les niveaux M et suivants; et pour l'énergie, le facteur $(L_C + u_{EC}M_L)$ qui devient égal à 1 [formule (8)] pour ces mêmes niveaux. Il est plus commode de transformer ce dernier facteur comme suit :

$$\left.\begin{aligned} L_C + u_{EC}M_C &= 1 - M_C + u_{EC}M_C \\ &= 1 + (u_{EC} - 1)M_C = 1 - u_{SC}M_C. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

En admettant que le niveau N soit le plus extérieur, la somme des termes M et N nous donne, en vertu de la formule (5) :

Pour le nombre

$$2P_K P_L Q_M + P_K P_L P_M = P_K P_L(1 + Q_M),$$

Pour l'énergie

$$P_K P_L Q_M + P_K P_L P_M = P_K P_L.$$

Dans ces conditions, et en ajoutant les électrons de recul, nous obtenons les formules d'ensemble du nombre et de l'énergie de tous les électrons libérés.

Pour le nombre

$$\begin{aligned} N = n_0\gamma\{\tau[(1 + u_{EK})Q_K \\ + (1 + u_{EL})P_K Q_L \\ + P_K P_L(1 + Q_M)] + \sigma_C\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Pour l'énergie

$$\begin{aligned} W = n_0 h\nu\gamma\{\tau[(1 - u_{SK}M_K)Q_K \\ + (1 - u_{SL}M_L)P_K Q_L + P_K P_L] + \sigma_E\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Pour les $\lambda > \lambda_K$, tous les termes et facteurs en K disparaissent.

L'expression entre crochets, facteur de τ de la formule (12) est l'équivalent de a de la formule (3); les deux expressions sont identiques, à la constante C près; il en est de même pour les formules (2) et (13), où l'expression entre crochets est l'équivalent de α.

Le facteur a est constant, indépendant de la longueur d'onde incidente, et compris entre 1 et 2. Le facteur α comprend deux termes fonctions de λ, ceux où apparaît M; d'après la formule (8), ces termes sont de la forme $1 - k\lambda$; α est donc une droite descendante, pour λ croissante, avec deux discontinuités; pour $\lambda = 0$, et au delà de la discontinuité L, $\alpha = 1$ (*fig.* 2).

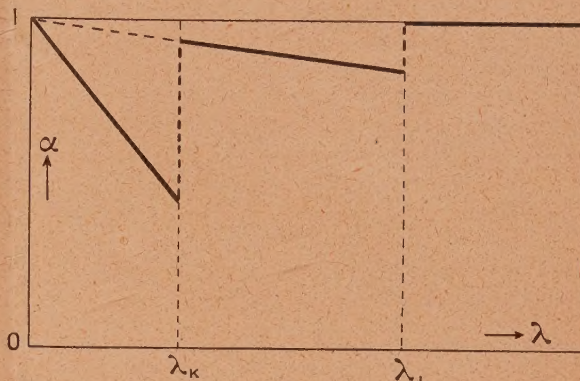


Fig. 2.

Nous avons fait le calcul de α pour le cas de l'émulsion photographique; la figure 3 montre

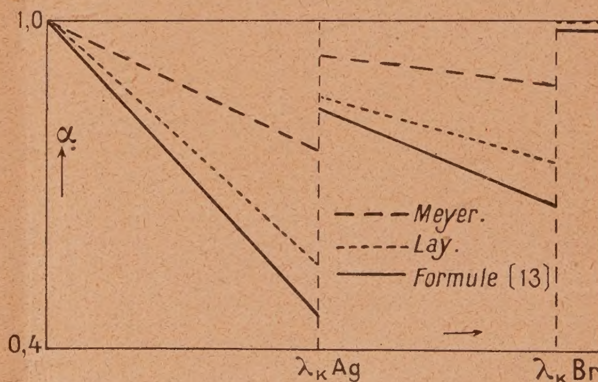


Fig. 3.

les résultats trouvés en appliquant la formule (13), comparés aux déterminations expérimentales de Meyer [8] et de Lay [9] : la concordance est très bonne pour celles de ce dernier, les plus récentes et et rigoureuses. L'écart se réduirait encore en tenant compte de la réabsorption des photons de fluorescence, qui fera l'objet d'un travail ultérieur.

5. **Application à des cas particuliers simples.** — Cette théorie admet, pour certains cas particuliers, des simplifications que l'expérience confirme.

1° *Cas d'une grande longueur d'onde ou d'un absorbant lourd.* — Dans ce cas, σ_C et σ_E sont négligeables vis-à-vis de τ, et l'on peut faire $\tau \simeq \mu$. Alors les formules (2, 3) deviennent, respectivement

$$W = CI_0\alpha(1 - e^{-\mu X}), \quad N = Cn_0 a(1 - e^{-\mu X}). \quad (14)$$

Pour les corps moyens ($Z \sim 30$), au delà de la discontinuité K, l'on peut faire sans grande erreur $\alpha = 1$, $a = 2$.

2° *Cas d'un absorbant léger, ou d'une longueur d'onde très courte.* — Dans ce cas, $1 - e^{-\mu X} \simeq \mu X$, et $\gamma = \frac{\mu X}{\mu} = X$. Alors

$$W = CI_0(\alpha\tau + \sigma_E)X, \quad N = Cn_0(a\tau + \sigma_C)X. \quad (15)$$

D'un autre côté, dans ces cas, u_{SK} et M_K, et *a fortiori* u_{SL} et M_L sont petits, et leur produit l'est encore davantage : et u_{EK}, u_{EL} sont très proches de l'unité, ainsi que Q_M. Alors dans les formules (13) et (12) α et a deviennent, respectivement (en tenant compte que $P + Q = 1$)

$$\alpha = Q_K + P_K Q_L + P_K P_L = Q_K + P_K = 1,$$
$$a = 2Q_K + 2P_K Q_L + P_K P_L(1 + Q_M) = 2.$$

(L'on obtient les mêmes résultats quel que soit le nombre de niveaux).

Les expressions (15) deviennent alors

$$W = CI_0(\tau + \sigma_E)X, \quad N = Cn_0(2\tau + \sigma_C)X. \quad (16)$$

Enfin, pour les rayons γ, $\tau < \sigma_E$, σ_C, et l'on peut réduire les formules (16) aux seuls termes de diffusion.

6. **Calcul de la constante C pour les différentes méthodes de mesure.** — Dans les formules (2), (3) et dans leurs simplifications, apparaît une constante C, qui dépend de la méthode de mesure. Dans certains cas il est possible de l'expliciter.

A. *Chambre d'ionisation.* — Dans la méthode d'ionisation, l'on mesure généralement la charge transportée par les ions aux électrodes, en u. e. s. (beaucoup plus rarement en u. e. m.) et il s'agit de la traduire en ergs. Si ε est le potentiel de formation d'une paire d'ions, en volts, et $e\varepsilon$ l'énergie correspondante en électronvolts, il faudra, pour libérer une u. e. s. par centimètre cube, η ergs : cm³

$$\eta = e\varepsilon\frac{1}{e}\frac{1}{300} = \frac{\varepsilon}{300}. \quad (17)$$

(Les fractions expriment les rapports entre les u. e. s. de charge et de potentiel, la charge de l'électron et le volt.) L'énergie libérée dans la masse du gaz obéit encore à la formule (2) [pour l'air, à la formule simplifiée (16)]. La valeur de la constante C est

$$C = \frac{1}{\eta} = \frac{300}{\varepsilon}; \quad (18)$$

l'ionisation et l'énergie incidente, seront

$$i = \frac{1}{\eta} I_0 F(\lambda), \quad I_0 = \frac{i\eta}{F(\lambda)}. \quad (19)$$

Les valeurs de ε généralement admises sont : pour l'air = 33 V; pour l'argon, 43 V; pour le bromure de méthyle, 40 V.

B. *Compteurs.* — La formule utilisable est (3); les simplifications (15) et, pour les rayons durs, (16), sont généralement valables. Mais le pouvoir de résolution du compteur n'est généralement pas assez grand pour dissocier l'émission de l'électron de premier ordre de celle de l'électron Auger, qui la suit : la constante a aura alors une valeur oscillant entre 1 et 2, et la constante C sera inférieure à 1 à cause des coïncidences, des décharges subliminaires, etc. Leurs valeurs dépendront de l'installation utilisée.

C. *Émulsion photographique.* — Elle pose le problème le plus complexe, à cause de sa structure granulaire, et du fait que chaque grain devient développable après production d'un seul germe

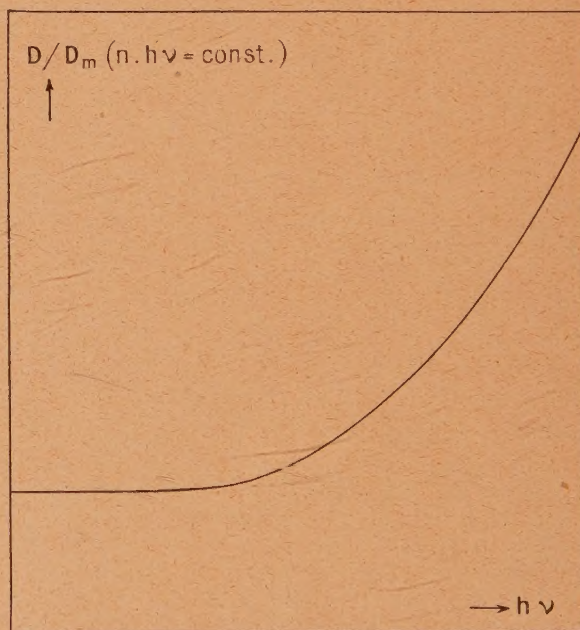


Fig. 4.

de développabilité dans le cristal, ce qui, pour les rayons X se produit après absorption d'un seul quantum. Pour les faibles luminations, la probabilité de ce qu'un nombre important de grains absorbe plusieurs quanta est assez faible, et le noircissement croît proportionnellement à l'énergie reçue; ensuite, il se produit une sorte de saturation, et la densité D tend asymptotiquement vers un

maximum D_m. C'est ce qu'exprime la formule adoptée par Silberstein (10)

$$\frac{D}{D_m} = 1 - e^{-y}.$$

Dans un travail récent [11], nous avons donné pour la lumination y une interprétation différente, et plus large, que celle que l'on admet généralement. Si chaque photon, et les électrons qu'il libère, sont intégralement absorbés dans un seul grain, y sera fonction du nombre N de quanta retenus et c'est la formule (3) qui sera applicable [3]. Alors, $y = \epsilon \bar{v} N$, avec $\bar{v}$ = volume moyen des grains, et ϵ = sensibilité intrinsèque. Mais pour des photons d'énergie suffisante ($\lambda < 1$ Å, environ) le parcours des électrons peut être plus grand que les dimensions d'un grain, et rendre développables plusieurs de ceux-ci; l'émulsion se comportera alors comme un gaz, d'autant plus parfait que ce parcours sera plus long, et le noircissement sera proportionnel à l'énergie utilisée : la formule (2) sera alors valable. La valeur de la constante C sera de la forme

$$C = \frac{K}{\eta},$$

η étant l'énergie moyenne retenue par un grain et K un facteur dépendant du volume et de la distance moyenne entre les grains.

La figure 4 indique le nombre de grains $\left(\text{ou ce qui est équivalent, le rapport } \frac{D}{D_m}\right)$ noircis par un nombre donné de quanta absorbés en fonction de leur énergie. Pour les petits quanta, la loi « un quantum par grain » est valable, et le noircissement est indépendant de l'énergie du quantum. Par contre, pour les gros quanta, le noircissement est proportionnel, en première approximation, au parcours des photoélectrons, qui varie comme le carré de l'énergie.

[3] Pour l'application des formules (3) ou (2), il faut tenir compte que le facteur d'atténuation γ, et le coefficient d'absorption μ qui y figure, sont ceux de l'émulsion totale, gélatine comprise; par contre, a, α, τ, σ_C et σ_E seront ceux de l'halogénure d'argent sensible.

Manuscrit reçu le 14 mai 1948.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] H. Küstner, *Ann. der Physik*, 1932, **14**, p. 857.
[2] F. K. Richtmyer, *Phys. Rev.*, 1926, **27**, p. 1.
[3] F. K. Richtmyer, *Phys. Rev.*, 1927, **30**, p. 755.
[4] E. Arends, *Ann. der Physik*, 1935, **22**, p. 281.
[5] M. Ferénce, *Phys. Rev.*, 1937, **51**, p. 720.
[6] F. Miller, *Phys. Rev.*, 1945, **67**, p. 309.
[7] Kirschner, *Handb. der. Exp. Physik*, 1930, XXIV (1), p. 368.
[8] Th. Meyer, *Wiss. Veröff. aus der Siemens-Konz.*, 1928 **7** (2), p. 108.
[9] H. Lay, *Z. fur Physik*, 1934, **91**, p. 533.
[10] L. Silberstein, A. P. H. Trivelli, *Phil. Mag.*, 1930, **9**, p. 787.
[11] H. Tellez-Plasencia, *Sc. et Ind. Phot.*, 1948, **19** (2), p. 45.

ENSEMBLES DE PARTICULES A PÉNÉTRABILITÉ LIMITÉE. APPLICATION A L'ÉTUDE DES CHAMPS DE FORCES SUPERFICIELS ET INTERFACIAUX

Par Roger MÉRIGOUX.
Faculté des Sciences de Toulouse.

Sommaire. — Définition des ensembles : particules s'attirant si la distance r des centres est $> r_0$; se repoussant dans le cas contraire. On admet que r a une limite inférieure moyenne r_1.

La pression interne de ces ensembles se calcule directement en fonction de r_1. Elle peut devenir négative si la pénétrabilité des particules augmente.

Une variation de densité engendre un champ de force : le travail de cohésion et l'énergie superficielle de ces ensembles se calculent en fonction de r_1 et peuvent changer de signe si r_1 diminue.

Le champ de force superficiel et interfacial est spécialement étudié en fonction de r_1 et l'augmentation de la pénétrabilité des particules peut provoquer son renversement. La tendance à migration des particules peut s'en trouver modifiée (anamigmatisme).

Une image simple de l'état liquide. — Le but de cette étude est de montrer que l'on peut, au moyen d'hypothèses et de calculs simples, étudier les champs de forces qui règnent à la surface et aux interfaces des liquides.

Pour effectuer cette étude nous commencerons par tracer, de l'état liquide, une image, en établissant quelques propriétés de ce que nous appellerons les ensembles de particules à pénétrabilité limitée.

Cette étude ne constitue pas une théorie nouvelle; nous la développerons pour vérifier que l'outil dont nous nous servons permet d'abord de retrouver les propriétés qui caractérisent l'état liquide; cette vérification étant faite, nous l'utiliserons pour l'étude des champs de forces superficiels et interfaciaux.

Définitions. — Considérons un ensemble de particules à symétrie sphérique telles que si r est la distance des centres de deux d'entre elles, il existe entre ces centres une force d'interaction $f(r)$ qui est attractive si r est supérieur à r_0 et répulsive dans le cas contraire. La sphère de rayon r_0, entourant chaque centre, est appelée sphère de protection de la particule. On a : $f(r_0) = 0$ (*fig.* 1).

Supposons maintenant que, lorsque r décroît en dessous de la valeur r_0, la force répulsive devienne rapidement si grande que la distance r de deux centres ne puisse pas descendre au-dessous d'une quantité r_1. La sphère de rayon r_1 entourant chaque centre a été appelée par Marcel Brillouin [1] sphère d'impénétrabilité.

Reprenons ici cette image en remarquant que cette quantité r_1 n'a qu'une valeur statistique relative à un certain état de pression et de température. Elle correspond à une pénétrabilité moyenne des particules que l'on peut caractériser par la quantité δ telle que : $r_0 = r_1(1 + \delta)$. Nous admettrons qu'une variation de la pression extérieure p et une variation de la température T (donc de la violence des chocs) peuvent modifier r_1 et nous appellerons *Equation d'état interne* de l'ensemble, la relation :

$$\Phi(r_1, T, p) = 0.$$

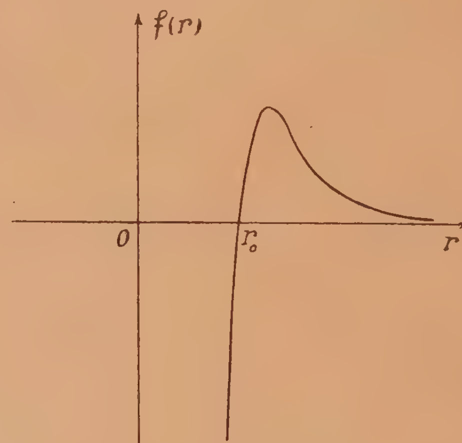


Fig. 1.

L'encombrement des particules intervenant, la probabilité de trouver un centre dans un élément de volume dv situé à la distance r d'un centre donné, est une fonction de r. Si $\mathcal{N}$ est la densité particulaire moyenne de l'ensemble, cette probabilité est $\mathcal{N}\, g(r)dv$. La fonction $g(r)$ est susceptible d'être représentée par une courbe (*fig.* 2) ainsi que l'ont montré plusieurs auteurs [2].

Repérons alors les particules par rapport à un trièdre trirectangle $oxyz$ et principalement par rapport au plan horizontal de cote $z = o$. On peut

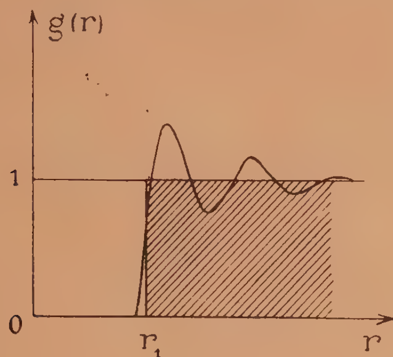


Fig. 2.

calculer l'élément de force ΔF que subit un centre de cote a de la part des particules situées dans une tranche de cote z et d'épaisseur dz (*fig.* 3). Deux cas sont à considérer selon que la tranche (z, dz) coupe ou ne coupe pas la sphère d'impénétrabilité entourant le centre de cote a. On peut avoir une tranche (z, dz) incomplète ou complète et l'élément de force est

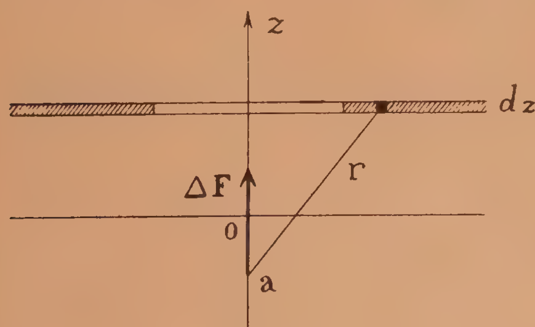


Fig. 3.

alors représenté par l'une ou l'autre des composantes, portées par oz :

$$\left.\begin{aligned} \Delta F_i &= -2\pi\,\mathcal{N}(z-a)\,\mathcal{F}(r_1)\,dz, \\ \Delta F_c &= -2\pi\,\mathcal{N}(z-a)\,\mathcal{F}(z-a)\,dz, \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

où :

$$\mathcal{F}(r) = \int_r^\infty -f(r)\,g(r)\,dr.$$

En partant de ces expressions on peut calculer l'action de tranches d'épaisseur finie, quelle que soit la position de la particule par rapport à ces tranches.

Les intégrations successives que l'on est alors conduit à effectuer introduisent une série de fonctions de r définies par les relations :

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{H}(r) &= \int_r^\infty -r\,\mathcal{F}(r)\,dr, \\ \mathcal{G}(r) &= \int_r^\infty -\mathcal{H}(r)\,dr, \\ \mathcal{R}(r) &= \int_r^\infty -\mathcal{G}(r)\,dr \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

et la convergence de ces intégrales exige que la force d'interaction $f(r)$ ne contienne pas de terme décroissant moins vite que r^{-5}.

Calcul direct de la pression interne d'un ensemble. — La pression interne p_i de l'ensemble peut être définie d'une manière directe comme étant la somme des actions des particules ayant leur centre au-dessus d'une surface de 1 cm² du plan $z = o$ sur les particules ayant leur centre au-dessous. On suppose que le diamètre des particules est petit vis-à-vis du centimètre.

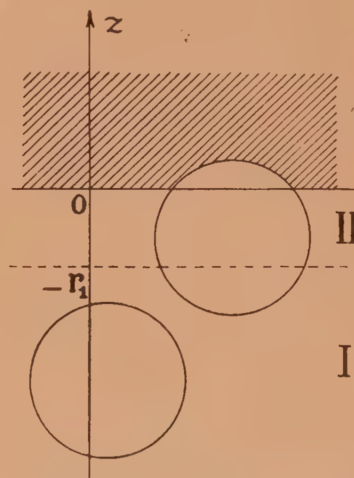


Fig. 4.

En examinant toutes les positions possibles des particules et plus précisément la position des sphères d'impénétrabilité par rapport au plan limite $z = o$, on est amené, pour appliquer les relations **(1)**, à diviser le domaine d'intégration en deux parties (*fig.* 4) par le plan de cote $z = -r_1$. La contribution du domaine I est :

$$F(I) = -2\pi\,\mathcal{N}^2\,\mathcal{G}(r_1);$$

celle du domaine II est :

$$F(II) = 2\pi\,\mathcal{N}^2\left[r_1\,\mathcal{H}(r_1) - \frac{r_1^3}{3}\,\mathcal{F}(r_1)\right].$$

La pression interne est alors au total :

$$p_i = 2\pi\,\mathcal{N}^2\left[-\mathcal{G}(r_1) + r_1\,\mathcal{H}(r_1) - \frac{r_1^3}{3}\,\mathcal{F}(r_1)\right],$$

que l'on peut écrire :

$$p_i = 2\pi \mathcal{N}^2 \mathcal{P}(r_1).$$

Or, d'après les relations (2) et la façon dont $\mathcal{P}$ (r_1) est constituée, on a :

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial r_1} = -\frac{r_1^3}{3} f(r_1)\, g(r_1),$$

d'où :

$$p_i = 2\pi \mathcal{N}^2 \int_{r_1}^{\infty} \frac{r^3}{3} f(r)\, g(r)\, \mathrm{d}r. \qquad (3)$$

On peut introduire, pour l'ensemble, un volume spécifique v_1 (volume de 1 g) et la masse M de N particules (N étant le nombre d'Avogrado). L'expression de la pression interne est alors :

$$p_i = \frac{2\pi}{v_1^2} \frac{N^2}{M^2} \int_{r_1}^{\infty} \frac{r^3}{3} f(r)\, g(r)\, \mathrm{d}r = \frac{a}{v_1^2}.$$

On retrouve bien une pression interne inversement proportionnelle au carré d'un volume, ainsi que l'avait

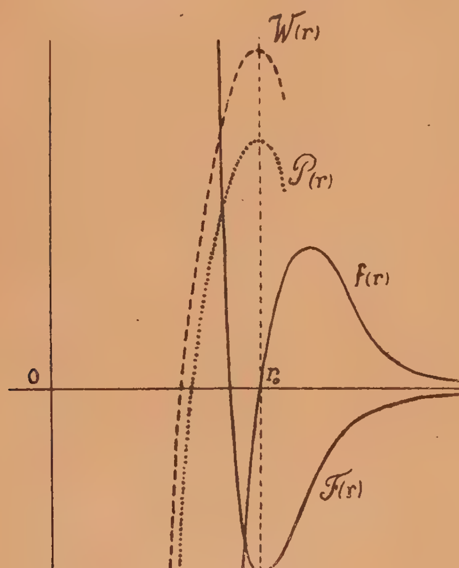


Fig. 5.

exprimée Van der Waals, mais ici la pression p_i contient un terme capable de s'annuler et même de changer de signe si r_1 diminue; c'est-à-dire si, la pénétrabilité des particules augmentant, les forces répulsives parviennent à jouer un rôle prépondérant. La figure 5, représente les variations de l'intégrale $\mathcal{P}$ (r), celles de f (r) et de $\mathcal{F}$ (r), dans le cas où l'on suppose g (r) réduite à l'unité dans le domaine $r > r_1$.

Il est également utile de rappeler ici, pour les comparer aux nôtres, des résultats plus modernes que ceux de Van der Waals, car l'étude de la pression interne a été reprise de bien des façons. Nous pouvons prendre comme terme de comparaison l'exposé de J. Yvon sur la statistique des fluides (*voir* bibliographie : ouvrages à consulter).

Dans un fluide homogène et isotrope, cet auteur définit une pression moléculaire p_{xx} dans les mêmes conditions qu'est ici définie p_i et le résultat auquel il aboutit peut s'exprimer, avec les notations utilisées ici, par :

$$p_{xx} = p_i = 2\pi \int_0^{\infty} \frac{r^3}{3} f(r)\, \nu(r)\, \mathrm{d}r.$$

ν (r) étant la probabilité de rencontrer le centre d'une particule à la distance r d'un autre centre.

Il est entendu que cette probabilité dépend des grandeurs qui caractérisent l'état du fluide et peut s'écrire ν (r, p, T), p étant la pression extérieure et T la température. On conçoit donc que si la distribution de cette probabilité se modifie, si, par exemple, elle devient plus forte pour les faibles valeurs de r les forces de répulsion interviendront plus souvent et le signe de l'intégrale, qui dépend de f (r), pourra s'en trouver modifié.

Le rôle de la pénétration moyenne $r_0 - r_1$ que nous introduisons est de concrétiser d'une manière simple la possibilité qu'ont des particules non rigides, de modifier leur distribution relative.

En réduisant la fonction g (r) à l'unité, comme nous le ferons souvent par la suite pour simplifier les calculs, on peut écrire :

$$\frac{2\pi}{3} \mathcal{N}^2 \int_{r_1}^{\infty} f(r)\, \mathrm{d}r = \frac{2\pi}{3} \int_0^{\infty} f(r)\, \nu(r, T, p)\, \mathrm{d}r$$

et cette relation, qui peut servir à définir r_1, est équivalente à ce que nous appelons l'équation d'état interne :

$$\Phi(r_1, T, p) = 0,$$

D'un point de vue plus pratique ; dans les ensembles étudiés ici, on voit immédiatement que les variations de la pression interne p_i sont provoquées par les variations respectives des quantités v_1 et r_1. Si l'on admet, comme pour les liquides, que p_i peut être considérée comme une fonction de la température T et de la pression extérieure p et représentée par :

$$p_i = T\frac{k}{\chi} - p.$$

(où k est le coefficient de dilatation de l'ensemble et χ son coefficient de compressibilité) cette relation est, elle aussi, équivalente à la relation d'état

$$\Phi(r_1, T, p) = 0.$$

En écrivant cette dernière relation sous la forme : $\mathcal{F}$ $(r_1) = \Psi$ (T, p) et en appelant b_1 le covolume d'impénétrabilité, on a :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial T} = -\frac{1}{2}\left(\frac{v_1}{b_1}\right) \frac{M v_1}{2N} \left[\frac{\partial p_i}{\partial T} + 2 p_i k\right],$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial p} = \frac{1}{2}\left(\frac{v_1}{b_1}\right) \frac{M v_1}{2N} \left[\frac{\partial p_i}{\partial p} - 2 p_i \chi\right].$$

Ces équations relient les variations de r_1 aux variations des variables indépendantes T et p.

Elles ne peuvent être appliquées directement qu'aux ensembles de particules dont la masse et la loi d'interaction restent invariables ; c'est-à-dire aux liquides pour lesquels l'ionisation et les associations de particules sont inexistantes ou invariables. L'étude des ensembles ne satisfaisant pas à ces conditions peut se concevoir en partant de mélanges d'ensembles différents.

Énergie d'extraction, énergie de dispersion. — Supposons que l'ensemble ait un domaine illimité, mais ne considérons que les particules ayant leur centre dans le domaine des $z < 0$. Cela revient à supposer que ce demi-ensemble est surmonté par du vide. On peut aisément calculer le travail nécessaire pour amener une particule de la cote $z = -\infty$ à la cote $z = +\infty$; c'est-à-dire pour l'extraire du demi-ensemble des $z < 0$.

Les mêmes calculs que précédemment conduisent à exprimer ce travail par :

$$\mathcal{C} = 4\pi\mathcal{N}\mathcal{P}(r_1).$$

Pour extraire les $\mathcal{N}$ particules de 1 cm³ il faut dépenser le travail :

$$\mathcal{N}\mathcal{C} = 4\pi\mathcal{N}^2\mathcal{P}(r_1).$$

Supposons maintenant que nous ayons plusieurs ensembles de particules semblables ayant chacune une faible densité et se superposant depuis la cote $z = -\infty$ jusqu'à des plans $z = z'$, $z = z''$, $z = z'''$, ..., les densités respectives étant $\mathcal{N}'$, $\mathcal{N}''$, $\mathcal{N}'''$ ..., le travail total d'extraction d'une particule sera :

$$\mathcal{C} = 4\pi\mathcal{N}'\mathcal{P}(r'_1) + 4\pi\mathcal{N}''\mathcal{P}(r''_1) + \ldots.$$

Si l'on admet que $r'_1 = r''_1 = \ldots = r_1$ et que $g(r)$ se réduit à 1 pour $r > r_1$, on a :

$$\mathcal{C} = 4\pi(\mathcal{N}' + \mathcal{N}'' + \mathcal{N}''' + \ldots)\mathcal{P}(r_1)$$

et si $\mathcal{N} = \mathcal{N}' + \mathcal{N}'' + \ldots$ est la densité de la masse commune des ensembles :

$$\mathcal{C} = 4\pi\mathcal{N}\mathcal{P}(r_1);$$

ce qui démontre, dans la limite des approximations faites (qui portent principalement sur la structure fine de la couche de passage), que le travail d'extraction d'une particule est indépendant de la couche de passage et qu'il ne dépend que des quantités $\mathcal{N}$ et r_1 qui caractérisent l'ensemble dans sa masse.

Ainsi, lorsqu'un ensemble que nous caractériserons par l'indice l (ensemble condensé assimilable par exemple à un liquide) est surmonté d'un autre ensemble que nous caractériserons par l'indice g (gaz), constitué par des particules de même nature que le premier ensemble, le travail d'extraction d'une particule est :

$$\mathcal{C} = 4\pi\mathcal{N}_l\mathcal{P}(r_{1l}) - 4\pi\mathcal{N}_g\mathcal{P}(r_{1g}).$$

Pour les $\mathcal{N}_l v_{1l} = \mathcal{N}_g v_{1g}$ particules qui constituent le gramme, on a un travail :

$$\mathcal{C}_1 = 4\pi v_{sl}\mathcal{N}_l^2\mathcal{P}(r_{1l}) - 4\pi v_{1g}\mathcal{N}_g^2\mathcal{P}(r_{1g})$$

et l'on appellera énergie de dispersion D, pour un gramme de matière, la quantité $1/2\,\mathcal{C}_1$ qui s'écrit :

$$D = p_{il}v_{1l} - p_{ig}v_{1g}. \tag{4}$$

Si l'on assimilait cette dispersion à la vaporisation d'un liquide dont L serait la chaleur de vaporisation et dont la vapeur saturante serait assimilable à un gaz parfait, on aurait :

$$D = JL - RT. \tag{5}$$

Énergie de discontinuité. — Divisons l'ensemble en deux parties par le plan $z = 0$ et calculons le travail que nécessiterait l'éloignement des deux demi-ensembles primitivement en contact le long du plan $z = 0$. Admettons d'abord que les deux ensembles, en s'éloignant l'un de l'autre, ne subissent pas de variation de densité dans leurs couches limites et laissent le vide entre eux. Là encore, l'application directe des relations **(1)** exige de tenir compte de toutes les positions possibles des sphères d'impénétrabilité et de diviser le domaine d'intégration en plusieurs régions. Les calculs sont simples si l'on prend $g(r) = 1$. On a ainsi un travail :

$$W = 2\pi\mathcal{N}^2\left[\mathcal{R}(r_1) - r_1\mathcal{G}(r_1) + \frac{r_1^2}{2}\mathcal{H}(r_1) - \frac{r_1^4}{8}\mathcal{F}(r_1)\right],$$

ou

$$W = 2\pi\mathcal{N}^2\mathcal{W}(r_1).$$

En tenant compte des relations **(2)**, de la constitution de $\mathcal{W}$ et en négligeant la structure fine de l'ensemble, on a :

$$\frac{\partial\mathcal{W}}{\partial r_1} = -\frac{r_1^4}{8}f(r_1),$$

d'où l'expression, pour le travail d'éloignement :

$$W = 2\pi\mathcal{N}^2\int_{r_1}^{\infty}\frac{r^4}{8}f(r)\,dr.$$

Il est évident que cette expression conduit à une valeur supérieure à celle du véritable travail de séparation de deux ensembles, car la réorganisation de la couche superficielle en densité et en pression interne décroissantes, entraîne la restitution d'une importante fraction du travail d'éloignement et l'énergie superficielle libre n'est qu'une fraction $\frac{1}{\beta}$ de $\mathcal{W}$ (Ce point de vue est celui d'Harkins [3]). On peut ainsi définir, pour l'ensemble, une tension superficielle :

$$\gamma = \frac{W}{2\beta}$$

en tenant compte de ce que chaque centimètre carré du plan $z = 0$ correspond à l'apparition de 2 cm² de surface nouvellement formée.

Si l'on désigne par w le travail que l'on pourrait récupérer par la décompression isotherme des couches superficielles, par l la chaleur latente de formation de 1 cm² de surface libre et par E_s l'énergie attachée à cette surface, on a dans la notation d'Harkins :

$$E_s = \frac{1}{2} W\,(\text{cohésion}) + l = \gamma + l.$$

et dans la notation utilisée ici :

$$E_s = \frac{1}{2}(W - w) + l = \frac{W}{2\beta} + l = \gamma + l.$$

La tension superficielle γ, en présence du vide, s'exprime donc par :

$$\gamma = \frac{\pi}{\beta} \frac{N^2}{M^2 \rho_1^2} \int_{r_1}^{\infty} \frac{r^4}{8} f(r)\,\mathrm{d}r. \tag{7}$$

Le coefficient β qui s'introduit ici empiriquement ne semble pouvoir être explicité qu'après une difficile étude de mécanique statistique. Cependant on peut noter que dans les applications numériques, la valeur $\beta = 2$ semble convenir pour représenter réellement la tension superficielle des liquides monoatomiques ou ayant des molécules non polaires et sensiblement sphériques.

Cette valeur 2 attribuée à β ne doit pas être confondue avec les valeurs voisines de 2 du rapport Es/γ qu'Harkins a observées [3] pour un grand nombre de substances prises aux températures ordinaires.

Dans le cas d'une phase condensée (indice l) en contact avec une phase dispersée (indice g), on a :

$$\gamma = \frac{\pi}{\beta} \frac{N^2}{M^2} \left(\frac{1}{\rho_{1l}} - \frac{1}{\rho_{1g}}\right)^2 \mathcal{W}(r_1). \tag{8}$$

On peut rapprocher cette relation de celle que Fowler et Guggenheim, reprenant le calcul de Lord Rayleigh [4], ont établie dans leur traité [5]; mais ici, les intégrales ayant pour limite inférieure r_1 (et non zéro) ont une signification analytique et physique facilement compréhensible. De plus, r_1 pouvant diminuer, on voit que l'énergie de discontinuité peut, comme la pression interne, changer de signe si la pénétrabilité des particules augmente suffisamment.

La figure 5 indique comment varie l'intégrale $\mathcal{W}(r)$ comparativement à $\mathcal{L}(r)$, $\mathcal{F}(r)$ et $f(r)$. Nous retrouverons plus loin, dans l'étude du champ interfacial, l'intérêt qu'il y a à rattacher à l'énergie superficielle une expression analytique dont le signe peut s'inverser.

L'expression (7) de la tension superficielle γ indique pourquoi celle-ci est susceptible de varier.

En prenant, par exemple, la température T comme variable indépendante et en multipliant γ par

$$V_M^{\frac{2}{3}} = (M\rho_1)^{\frac{2}{3}}$$

on trouve une expression du coefficient

$$K_E = -\frac{\mathrm{d}\gamma_M}{\mathrm{d}T} = -\frac{\mathrm{d}\left(\gamma V_M^{\frac{2}{3}}\right)}{\mathrm{d}T}$$

d'Eötvos-Ramsay :

$$-K_E = -\frac{\gamma_M^{\frac{2}{3}}}{\beta}\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T} - \frac{4}{3}\frac{\gamma_M^{\frac{2}{3}}}{\rho_1}\frac{\mathrm{d}\rho_1}{\mathrm{d}T} - \frac{\pi}{\beta} N^2 V_M^{-\frac{4}{3}} \frac{r_1^4}{8} f(r_1) \frac{\mathrm{d}r_1}{\mathrm{d}T}.$$

Le 1er terme représente la contribution d'une réorganisation possible de la couche capillaire, le 2e terme l'influence de la dilatation et le 3e terme les effets d'une modification dans la pénétrabilité des particules (si la température augmente les chocs sont plus violents).

En appelant k le coefficient de dilatation et en admettant que la relation $\Phi\,(r_1, T, p) = 0$ puisse s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{F}(r_1) = \alpha \frac{3RT}{2N} + \varphi(p),$$

on a :

$$-K_E = -\gamma_M^{\frac{2}{3}} \frac{1}{\beta}\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T} - \frac{4}{3}\gamma_M^{\frac{2}{3}} k - \frac{\alpha}{\beta} 3.10^{31} (V_M)^{-\frac{4}{3}} r_1^4. \tag{9}$$

Le 2e terme, entièrement calculable, est en général beaucoup plus faible que K_E et ne peut pas servir à l'expliquer. Le 3e terme, qui provient de la variation de la pénétrabilité, apparaît, toutes simplifications faites, comme dépendant au premier chef de r_1^4 c'est-à-dire de l'encombrement particulaire. Si l'on prend pour α la valeur $\frac{4}{3}$ qui correspond à l'énergie potentielle moyenne mise en jeu dans les chocs des molécules d'un gaz parfait, ce 3e terme est également trop faible, à lui seul, pour interpréter les valeurs de K_E; mais il n'est pas sûr que dans un ensemble condensé, soumis à l'énorme pression interne, le coefficient α soit aussi faible. Enfin, le coefficient $j = \frac{1}{\beta}\frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}T}$, qui intervient dans le 1er terme, semble, lui aussi, dépendre de l'encombrement moléculaire si l'on en juge par la curieuse relation empirique

$$K_E = 1,8.10^{32} V_M^{-\frac{1}{3}} r_1^4 \tag{10}$$

qui, appliquée aux liquides, fournit dans de nombreux cas une valeur très vraisemblable pour r_1 (inférieure évidemment au rayon de protection r_0 de la particule).

L'influence d'une variation de la masse moléculaire ne peut pas être traitée correctement avec une seule expression; il faut considérer le mélange de deux ensembles dont les titres respectifs peuvent varier. Cependant, on peut remarquer que les relations (9) et (10) contiennent déjà la masse moléculaire *M aux dénominateurs*, ce qui laisse penser que l'association moléculaire tend à diminuer la valeur de K_E; par contre, il n'est nullement besoin de faire toujours appel à la dissociation pour expliquer les grandes valeurs de K_E; le terme en r_1^4 indique suffi-

samment que l'encombrement moléculaire peut à lui seul les expliquer.

Voici quelques résultats numériques relatifs à la détermination du domaine d'impénétrabilité r_1 au moyen de la relation (10). Dans la dernière colonne se trouvent les valeurs r_0 (en Å) du domaine de protection (diamètre habituel; les températures t sont celles qui correspondent aux calculs effectués.

	K_E.	t (°).	M.	r_1.	r_0.
CCl_4	2,45	20	154	4,91	5,68
Hg	1,9	300	200,6	2,52	3
CS_2	2,25	46	76	4,18	4,75
Cl_2	1,9	— 72	71	3,48	3,69
Br_2	1,93	58	160	3,84	4,56
N_2	1,9	—196	14	2,63	3,13
O_2	1,9	—182	16	3	2,96
Ne	2	—250	20,2	2,66	2,30
Na	0,067	200	23	1,29	3,5

— Malgré la difficulté que présente la détermination de K_E à certaines températures, on voit que les valeurs trouvées pour r_1 sont satisfaisantes.

— En multipliant et divisant le 2e membre de la relation (10) par $\left(\frac{4}{3}\pi N\right)\frac{4}{3}$ on peut la mettre sous la forme :

$$K_E = 8{,}2\left(\frac{b}{v}\right)^{\frac{4}{3}},$$

dans laquelle b/v représente le rapport entre le volume impénétrable (covolume variable avec r_1) et le volume occupé par les particules. Le coefficient K_E apparaît donc bien lié à la pénétrabilité des particules : plus celles-ci auront un domaine d'impénétrabilité réduit, plus le coefficient K_E sera faible. Il est limité supérieurement car, du moins dans un ensemble de particules sphériques, le rapport b/v ne peut pas dépasser la valeur 0,74 qui correspond à un empilement compact. Il en résulte, pour le coefficient K_E d'Eötvos-Ramay, l'inégalité :

$$K \leqq 6{,}2.$$

— On peut concevoir cependant que certaines grosses molécules, se prêtant à des phénomènes d'orientation ou à la formation de cristaux liquides, puissent conduire à un covolume légèrement supérieur à $\frac{\pi\sqrt{2}}{6}$ par cm³ et à des valeurs de K_E dépassant de peu 6,2; ainsi serait expliquée la valeur 6,75, trouvée par Jaeger (5 *bis*) pour la tristéarine.

Les quelques remarques et calculs qui précèdent, très imprégnés d'empirisme, ne résolvent pas le problème de la réorganisation des couches superficielles. Le problème de l'équilibre des couches de passage liquide-vapeur a été traité par Y. Rocard [6]; nous utiliserons plus loin ses résultats qui proviennent d'un autre point de vue.

Relations entre grandeurs macroscopiques et particulaires. — Une représentation simple de la force d'interaction $f(r)$, a été utilisée par de nombreux auteurs [7]. En la mettant sous la forme :

$$f(r) = a_k \frac{r^n - r_0^n}{r^k},$$

on peut expliciter les expressions (**4**) et (**7**) et les comparer aux valeurs numériques réellement observées pour les liquides, si l'on admet qu'une analogie soit possible entre certains liquides et les ensembles étudiés ici.

On obtient par exemple, avec $n = 1$:

$$\left.\begin{aligned} \frac{D}{\rho_1} &= 2\pi \frac{N^2}{M^2}\frac{1}{3\rho_1^2}\frac{a_k}{r_1^{k-4}}\left[\frac{r_1}{k-5} - \frac{r_0}{k-4}\right], \\ \gamma &= \frac{\pi}{\beta}\frac{N^2}{M^2}\frac{1}{8\rho_1^2}\frac{a_k}{r_1^{k-5}}\left[\frac{r_1}{k-6} - \frac{r_0}{k-5}\right]. \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

J'ai montré [8] que l'on pouvait compléter ces relations par d'autres et obtenir un système d'équations permettant de calculer les grandeurs moléculaires a_k, r_1, r_0, δ en partant des données expérimentales : L (chaleur de vaporisation), γ, M, μ (masse spécifique) et T (température absolue). On utilise en particulier la relation :

$$r_1 = \beta\frac{8}{3}\left(\frac{k-6}{k-4}\right)\frac{2\gamma\rho_1}{D}(1-\delta)$$

qui provient de la division membre à membre des relations (**11**) et qui se réduit, si l'on peut négliger δ^2, à

$$r_0 = \beta\frac{8}{3}\left(\frac{k-6}{k-4}\right)\frac{2\gamma\rho_1}{D}.$$

Champ de discontinuité. — Considérons le champ de force superficiel produit par une discontinuité de la densité $\mathfrak{N}$; d'une manière plus précise, le champ produit par toutes les particules de l'ensemble qui ont leur centre d'un côté du plan $z = 0$ (*fig.* 6) et occupant dans ce demi-espace un domaine illimité.

De l'autre côté du plan on peut imaginer soit le vide soit l'ensemble qui se prolonge, mais dont l'action n'intervient pas dans le calcul du champ superficiel de discontinuité; ce champ est symétrique par rapport au plan $z = 0$ car l'intervention de la partie négligée de l'ensemble conduirait au champ d'un ensemble homogène et illimité qui est nul en tout point. Il suffit donc de faire les calculs relatifs au côté du plan $z = 0$ qui présente le plus de facilité du point de vue algébrique.

Ce champ, que l'on peut désigner par ChS, s'exprime de deux manières différentes selon qu'il s'agit de la région I extérieure au domaine $(-r_1, r_1)$ ou de la région II intérieure à ce domaine.

En utilisant les relations (**2**) et en prenant deux axes rectangulaires, Oz, OChS pour représenter le champ en fonction de la distance au plan $z = 0$, on a,

en un point situé dans la région *II* :

$$\mathrm{Ch}\, S(z) = F(II) = 2\pi \frac{N}{\varphi_1 M}\left[\mathcal{H}(r_1) - \frac{r_1^2}{2}\mathcal{F}(r_1) + \frac{z^2}{2}\mathcal{F}(r_1)\right],$$

expression qui est fonction de z et qui représente une parabole dont le paramètre et la position sont des fonctions de r_1 ou encore de la pénétrabilité moléculaire.

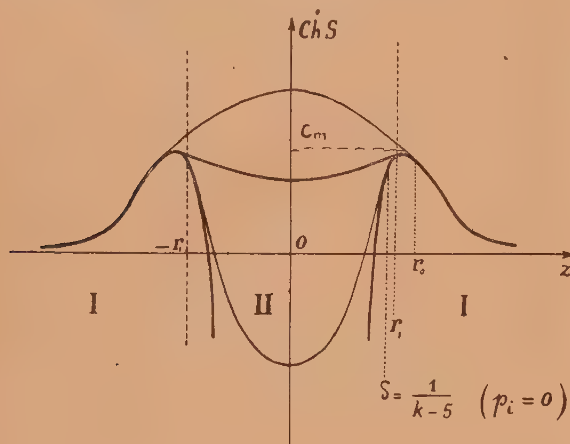


Fig. 6.

Dans la région *I* :

$$\mathrm{Ch}\, S(z) = F(I) = 2\pi \frac{N}{\varphi_1 M}\mathcal{H}(z).$$

Les courbes se raccordent à la distance r_1, de part et d'autre du plan $z = 0$. Elles sont représentées à la figure 6, sur laquelle le plan $z = 0$ a été placé verticalement.

En admettant pour la force d'interaction moléculaire l'expression (8) que l'on peut simplifier en prenant $n = 1$, soit :

$$f(r) = a_k \frac{r - r_0}{r^k},$$

on peut étudier complètement la fonction :

$$\mathcal{H}(z) = \frac{a_k}{z^{k-3}}\left[\frac{z}{(k-2)(k-4)} - \frac{r_0}{(k-1)(k-3)}\right]$$

dans le domaine $z > 0$.

Le champ présente un maximum pour $z = r_0 \frac{k-2}{k-1}$ et pour les points symétriques. La valeur du maximum est :

$$C_m = 2\pi \frac{N}{\varphi_1 M}\mathcal{H}(z)_{\max} = \frac{2\pi \frac{N}{\varphi_1 M} a_k}{r_0^{k-4}\left(\frac{k-2}{k-1}\right)^{k-4}} \frac{1}{(k-2)(k-3)(k-4)}.$$

La quantité $r = r_0 \frac{k-2}{k-1}$ annule le potentiel $\mathcal{F}(r)$; elle est légèrement supérieure à r_1 si l'on prend pour la pénétrabilité δ un nombre compris entre $\frac{1}{k-2}$ et $\frac{1}{k-1}$, ce qui correspond aux conditions ordinaires de température et de pression [8].

Dans ce cas, la parabole qui représente le champ dans la région *II* est faiblement incurvée et se raccorde à la courbe très près de son maximum.

Le sommet de la parabole a pour ordonnée :

$$F(II)_{z=0} = 2\pi \frac{N}{\varphi_1 M} \frac{a_k}{2 r_1^{k-2}}\left[\frac{r_1}{k-4} - \frac{r_0}{k-3}\right].$$

Si la pénétrabilité moléculaire augmente, les forces répulsives interviennent de plus en plus et si δ dépasse la valeur $\frac{1}{k-4}$, le champ peut devenir répulsif au centre de la région *II*. Une particule, d'abord attirée par le demi-ensemble est repoussée pendant le franchissement du plan de discontinuité.

Le travail total d'extraction d'une particule peut même changer de signe si δ dépasse la valeur $\frac{1}{k-5}$ qui correspond à une pression interne p_i nulle.

Champs superficiels réels. — Les surfaces matérielles solides ou liquides diffèrent de la discontinuité de densité $\mathfrak{N}$ étudiée ici. On peut cependant chercher s'il est possible d'utiliser les résultats précédents en se limitant à l'hypothèse de particules toutes identiques et possédant la symétrie sphérique.

a. Cas des solides. — Dans un solide cristallisé, les atomes ont une position fixe et le champ superficiel qui en résulte est en tout point défini. Il présente une double périodicité et une méthode de sommation graphique peut seule en donner simplement une idée exacte, à condition de connaître la force d'interaction moléculaire. Un tel champ est invariable dans le temps, mais variable d'un point à un autre; on peut introduire une valeur moyenne et, comme à la limite d'un solide la densité est brusquement nulle, on peut admettre que les expressions analytiques établies plus haut ont encore une certaine validité.

En effet les courbes obtenues ici sont tout à fait analogues à celles que R. Morlock [9] a obtenues en employant précisément des sommations graphiques. Dans un arrangement bien défini de particules sphériques, en tenant compte de l'agitation thermique et de la pénétrabilité, cet auteur représente le champ par une « courbe flottante » tout à fait analogue à celle que l'on obtient ici.

Dans le cas d'une matière amorphe ou d'un métal poli où le cristal est recouvert d'une couche amorphe, il y a même de grandes chances pour que les expressions découlant d'une discontinuité de densité $\mathfrak{N}$ représentent assez fidèlement le champ superficiel moyen.

b. Cas des liquides. — A la surface des liquides la densité semble présenter une décroissance rapide, dans la mesure où l'on peut parler de variations régulières au sein d'une couche ne dépassant pas une ou deux assises moléculaires. Après avoir étudié le champ de discontinuité, il est donc indiqué d'étudier le champ de variation continue. Y. Rocard [6] a déterminé la variation continue de densité dans la couche de passage liquide-vapeur.

Le calcul du champ paraît alors inextricable, mais on peut résoudre le problème par une méthode graphique en décomposant l'ensemble en plusieurs ensembles de densité moindre qui se superposent en une série de papiers là où il devrait y avoir une décroissance régulière.

On part de la courbe de Y. Rocard et pour chacune des discontinuités introduites, on peut tracer le champ correspondant et sommer tous ces champs élémentaires.

L'absence de discontinuité brusque tend à estomper le champ. Il présente un maximum inférieur au double maximum C_m du champ de discontinuité correspondant à une même variation totale de $\mathcal{N}$. Cette valeur C_m, indépendante de la pénétration moléculaire, apparaît comme une grandeur caractéristique du champ superficiel et il est intéressant de la comparer et même de l'exprimer en fonction des deux grandeurs également attachées à la couche superficielle : γ (tension) et D (énergie de dispersion).

Pour avoir l'ordre de grandeur de C_m à partir des grandeurs macroscopiques mesurables, il est particulièrement aisé d'éliminer a_k; on obtient par exemple :

$$C_m = \frac{3MD}{\rho_1 N r_0} \frac{(1-\delta)(k-5)}{(k-2)(k-3)[1-\delta(k-5)]}.$$

Voici deux exemples de calculs qui utilisent en partie les relations que j'ai établies [8] :

Mercure à 300e :

$D = 2,8.10^9$, $M = 200,6$, $\mu = 12,87$,
$r_0 = 3$ Å, $k = 6,66$, $\delta = 0,2$, $N = 6,06.10^{23}$;

on trouve :

$$C_m = 1,62.10^{-5} \text{ dyne}.$$

— Comparons ce résultat avec le maximum de la force attractive entre deux atomes de mercure qui correspond à la distance $r_0 \frac{k}{k-1}$ et a pour valeur 3,5 10-⁶ dyne. Cette force décroît très rapidement de part et d'autre du maximum et le creux de potentiel correspondant est bien moindre que la barrière qui règne à la surface. Les atomes d'une goutte peuvent, par agitation thermique, se séparer les uns des autres, mais ils ne peuvent pas, en général, s'échapper de la surface du liquide.

Tétrachlorure de carbone à 20° :

$D = 1,84.10^9$, $M = 154$, $\mu = 1,6$,
$r_0 = 5,68$ Å, $k = 8,8$, $\delta = 0,16$;

on a :

$$C_m = 8.10^{-5} \text{ dyne}.$$

Le maximum de la force attractive est 5.10^{-6} dyne.

On peut remarquer qu'à la surface d'un liquide, l'agitation thermique peut engendrer des fluctuations de r_1, et que le champ réel peut encore se représenter dans la région II par une parabole flottante reproduisant les figures déjà signalées par R. Morlock [9].

Cas des grandes pénétrabilités. Renversement des champs interfaciaux. — En considérant toujours les ensembles de particules étudiés ici, on peut imaginer que le domaine d'impénétrabilité moléculaire r_1 diminue, donc que la pénétrabilité δ augmente, de telle manière que la pression interne change de signe et prenne de grandes valeurs négatives.

Le champ de discontinuité étudié le long d'un plan $z = 0$ plongé dans l'ensemble, présente alors, au centre de la région II, une partie négative représentée par une parabole qui se situe au-dessous de celle qui correspond à $p_i = 0$, $\left(\delta = \frac{1}{k-5}\right)$ (*fig.* 6).

La barrière de potentiel est renversée et le travail de dispersion des particules d'un demi-ensemble est changé de signe. L'ensemble tend à « exploser »; l'équilibre général se fait entre forces répulsives qui ne peuvent être contenues que par une pression extérieure suffisamment grande.

Ceci n'est pas en opposition avec le résultat classique donné par la thermodynamique qui indique qu'une pression doit augmenter l'énergie superficielle. Il faut en effet considérer qu'une couche de passage liquide-vapeur est une zone de décompression progressive de la pression interne, dont l'énergie ne représente que la fraction $\frac{W}{2\beta}$ du travail de cohésion correspondant à une matière brusquement tranchée. Le rôle d'une pression extérieure inférieure à la pression interne est d'abord de resserrer les particules de la couche de passage, c'est-à-dire de diminuer le coefficient β, donc d'augmenter γ. Mais si la pression appliquée est telle que la pression interne soit renversée, les raisonnements habituels de la thermodynamique ne s'appliquent plus : il n'y a plus de couche de passage, les forces de répulsion sont prépondérantes, le fluide vient buter contre la paroi; une surpression due à celle-ci ne fait qu'augmenter encore plus la partie répulsive du champ, donc renverse encore plus la barrière superficielle.

Considérons maintenant deux sortes de particules : les unes toutes identiques entre elles et formant un ensemble A, les autres également identiques entre elles et formant un ensemble B. Admettons que les centres des particules A soient tous du côté des $z < 0$ et ceux des B du côté des $z > 0$. Si entre les particules A existe une force d'interaction $f_{AA}(r)$ et entre les particules A et B une force $f_{AB}(r)$, on peut considérer

l'action des deux ensembles sur le centre d'une particule A par exemple (*fig.* 7) (*voir* F. Michaud [10]).

Les calculs sont identiques à ceux déjà effectués et il en résulte deux champs de discontinuité dont la différence représente le champ interfacial agissant sur une particule A. Le double cercle qui entoure sur la figure la particule A indique que la pénétrabilité δ (A, B) diffère de δ (A, A).

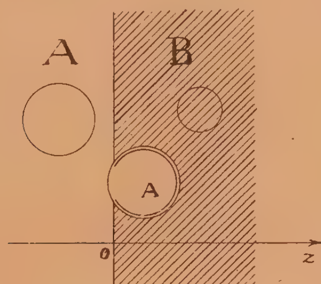


Fig. 7.

Si l'on remplace la discontinuité $z = 0$ par un domaine étroit de variation continue où se mélangent les deux sortes de particules, les conclusions sont analogues.

Lorsque dans les conditions ordinaires de pression et d'agitation thermique les ensembles A et B sont supposés devoir demeurer de part et d'autre du plan $z = 0$, c'est que dans ces conditions, ils ne sont pas miscibles. Une particule A se trouvant dans le domaine $z > 0$ (*fig.* 7) sera rappelée vers son ensemble par un champ attractif. Supposons alors que sous l'influence d'une pression extérieure devenant très grande, les pressions internes des deux ensembles deviennent négatives. Les résultats indiqués plus haut subsistent pour chacun des ensembles et le champ interfacial, maintenant résultant de forces répulsives, peut : soit conserver le même sens, soit être lui-même renversé. Dans ce cas, les particules de A, par exemple, qui avaient primitivement tendance à se grouper, tendent maintenant à se repousser et à se disperser au sein de l'ensemble B [11].

En somme, une miscibilité peut être modifiée; ou encore, des molécules normalement fixes peuvent acquérir une certaine probabilité de migration, du fait que certaines forces de cohésion s'estompent devant les forces de répulsion accrues. Apparemment, il semble que les courbes de fusion se prolongent, mais on peut aboutir au renversement ou à l'affaiblissement des barrières interfaciales. L'abaissement d'une telle barrière est en effet analogue à l'abaissement d'une chaleur de vaporisation, donc à l'augmentation de la tension de vapeur saturante. Les grandes viscosités qui règnent vraisemblablement aux très hautes pressions ne peuvent empêcher les migrations de se produire lorsque le temps n'est pas limité. C'est cet ensemble de phénomènes que j'ai proposé d'appeler l'*anamigmatisme*.

Il est indispensable de noter que ces résultats découlent de l'étude mathématique de certains ensembles de particules bien définis. Il est pour l'instant impossible d'affirmer que les forces intermoléculaires des corps existants conduisent réellement à un anamigmatisme; mais il m'a semblé utile de signaler que du point de vue purement mécanique de tels phénomènes étaient parfaitement concevables. L'hypothèse de l'anamigmatisme a du reste été déjà utilisée par L. Glangeaud [12] pour expliquer certains phénomènes minéralogiques dans l'étude des couches géologiques profondes.

Conclusion. — Les ensembles de particules à pénétrabilité limitée permettent, au moyen de calculs simples, de représenter assez fidèlement les propriétés de l'état liquide. Ils font jouer un rôle prépondérant aux forces répulsives. Ce sont ces forces qui, en définitive, « supportent » l'état liquide en fixant son volume, sa compressibilité et même sa viscosité.

Ils permettent très naturellement d'attacher à certaines grandeurs, comme la pression interne et l'énergie superficielle des expressions analytiques qui peuvent changer de signe si la pénétrabilité des particules augmente. C'est une image qui montre clairement ses imperfections, donc qu'il serait peut-être possible d'améliorer.

Manuscrit reçu le 1er juin 1947.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages à consulter : L'état liquide de la matière, par E. Darmois (Albin Michel, Paris 1943).

La statistique des Fluides et l'équation d'état, par J. Yvon. *Actualités scientifiques et industrielles*, 1935, n° 203.

[1] M. Brillouin, *Ann. de Phys. et Chim.*, 8e série, 1913, **28**, p. 48 et 567.

[2] Zernike et Prins, *Z. Physik.*, 1927, **41**, 184.

[3] Harkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1917, t. **39**. p. 354-541.

[4] Lord Rayleigh, *Scientific papers*, III, p. 397.

[5] Fowler et Guggenheim. Statistical thermodynamics, Cambridge, 1939.

[5] *bis* Jaeger. *Z. anorg. chem.*, 1917, **101**, p. 1.

[6] Y. Rocard, *Journ. de Phys.*, 7e série, 1933, **4**, p. 533.

[7] Lennard-Jones et Devonshire, *Proc. Roy. Soc.*, 1931, A **163**, p. 53 et 1928, A **165**, p. 1.
Hildebrand, Warcham et Boyd, *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, p. 1094.

[8] R. Merigoux, *C. R.* 1945, **221**, p. 611, 1946, **222**, p. 57, 138, 533.

[9] R. Morlock, Recherches sur les champs superficiels. *Thèse*, Marseille, 1946.

[10] F. Michaud, *Journ. Chim. Phys.*, 1939, t. **36**, p. 23.

[11] R. Merigoux, *C. R.*, 1947, t. **224**, p. 37. *Soc. Franç. de Phys.*, déc. 1947, voir *Journ. de Physique*.

[12] L. Glangeaud, *C. R.*, 1946, t. **223**, p. 1157. *Experientia*, Bâle, 1947, vol. **111**, 1 et 2, p. 1 à 58.

SUR L'ÉQUATION D'ONDES DU CORPUSCULE DE SPIN TOTAL MAXIMUM $\frac{h}{2\pi}$ POSSÉDANT PLUSIEURS ÉTATS DE MASSE

Par Gérard PETIAU.
Institut Henri Poincaré.

Sommaire. — La méthode introduite par M. J. Van Isacker et permettant d'affecter aux différentes représentations irréductibles de l'équation d'ondes du corpuscule de spin total maximum $\frac{h}{2\pi}$ des coefficients de masse propre différents est étendue au cas où le système de matrices caractérisant le corpuscule est défini dans un espace à cinq dimensions. On montre que, dans ce cas, on peut obtenir une équation d'ondes générale dont les représentations irréductibles correspondent à un méson de Möller-Rosenfeld à la fois vectoriel et pseudo-scalaire de masse m_1, à un méson scalaire de masse m_2, à un méson vectoriel et à un méson pseudo-vectoriel de masses m_3 et m_4. Le procédé utilisé permet également d'attacher aux différentes représentations irréductibles des états de charge électrique ou de moment électromagnétique propre différents.

La théorie du corpuscule de spin total maximum $\frac{h}{2\pi}$ représente l'évolution de ce corpuscule par les fonctions d'ondes Φ, solutions d'une équation d'ondes (¹) de la forme

$$[P_\mu \Gamma^\mu + i m_0 c]\Phi = 0, \tag{1}$$

où

$$\left.\begin{aligned} P_\mu &= i\hbar \frac{\partial}{\partial x^\mu} + \varepsilon A_\mu \qquad (\mu, \nu = 1, 2, 3, 4), \\ x^4 &= ict, \qquad x^1, x^2, x^3 = x, y, z, \\ \hbar &= \frac{h}{2\hbar}, \qquad \varepsilon = \frac{e}{c}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

A_μ représente le quadripotentiel-vecteur d'un champ électromagnétique extérieur agissant sur le corpuscule de masse m_0 et de charge e.

Le système des quatre matrices Γ^μ est défini par la relation

$$\Gamma^\mu \Gamma^\nu \Gamma^\rho + \Gamma^\rho \Gamma^\nu \Gamma^\mu = \delta^{\mu\nu}\Gamma^\rho + \delta^{\rho\nu}\Gamma^\mu. \tag{3}$$

Par combinaison des quatre Γ^μ, l'on construit un système de 126 matrices linéairement indépendantes, système qui est réductible. Si l'on effectue cette réduction, l'on constate que l'on obtient trois systèmes irréductibles, $S_{\rm I}$, $S_{\rm II}$ et S_0 de rangs $n = 10$, 5 et 1. Par suite, l'équation d'ondes (1) peut être considérée comme rassemblant trois équations d'ondes indépendantes relatives à des corpuscules différents mais possédant tous la même masse m_0.

(¹) *Voir* par exemple : G. Petiau, *Thèse*, Paris, 1936 et *Mém. Ac. Roy. Belgique*, 1936, **16**; *J. de Physique*, 1939, **10**, p. 487; *Revue Scientifique*, 1945, **83**, p. 67-74.

Pour définir d'une façon plus précise les représentations S_0, $S_{\rm I}$, $S_{\rm II}$, l'on forme au moyen des matrices Γ^μ les matrices

$$C_\mu = 2(\Gamma_\mu)^2 - 1, \qquad \left((\Gamma^\mu)^2 = \frac{1}{2}(1 + C_\mu)\right)$$

et l'on constate que le système des 126 matrices combinaisons des Γ^μ et des C^μ admet les trois commutateurs :

$$\left.\begin{aligned} \mathcal{C}_0 &= 1, \qquad \mathcal{C}_1 = \sum_\mu C_\mu - \sum_{(\mu\nu)} C_\mu C_\nu, \\ \mathcal{C}_2 &= \sum_{(\mu\nu\rho)} C_\mu C_\nu C_\rho - C_\mu C_\nu C_\rho C_\sigma \\ &= C_\mu C_\nu C_\rho C_\sigma \left(\sum_\mu C_\mu - 1\right). \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

On voit facilement que les matrices $\mathcal{C}_0$, $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_2$ sont invariantes dans une transformation de Lorentz.

Dans les représentations irréductibles, ces commutateurs se réduisent à des multiples de l'unité qui sont précisément leurs valeurs propres.

On voit facilement que les représentations $S_{\rm I}$, $S_{\rm II}$, S_0 de rangs $n = 10$, 5 et 1 sont caractérisées par les valeurs propres :

	$\mathcal{C}_0$.	$\mathcal{C}_1$.	$\mathcal{C}_2$.	n.
$S_{\rm I}$.....	1	2	−1	10
$S_{\rm II}$....	1	−2	−3	5
S_0.....	1	10	−5	1

L'équation d'ondes (1) a été utilisée jusqu'ici pour représenter soit le photon de la théorie de la

lumière de M. Louis de Broglie [2], soit les différents types de mésons [3].

Dans sa théorie du photon, M. L. de Broglie attribue à ce corpuscule une masse m_0 infiniment petite et interprète la représentation $S_{\rm I}$ comme correspondant au photon maxwellien, tandis que la représentation $S_{\rm II}$ correspondrait à un photon non maxwellien non considéré jusqu'ici. La représentation S_0 serait liée au photon lorsque celui-ci est dans un état annihilé dans lequel tous ses caractères observables disparaissent.

Dans la théorie du méson, on a considéré la représentation $S_{\rm I}$ pour former l'équation d'ondes des mésons dits vectoriels ou pseudo-vectoriels, tandis que la représentation $S_{\rm II}$ correspond aux mésons scalaires ou pseudo-scalaires. La représentation S_0, singulière est écartée comme non physique.

Récemment, M. Van Isacker [4] a remarqué que l'on pouvait introduire, dans l'équation (1) au lieu de l'invariant $m_0 c = m_0 c\, \mathcal{C}_0$, une matrice Mc également invariante, formée par combinaison de $\mathcal{C}_0$, $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ avec des coefficients respectifs tels qu'après réduction du système, les diverses représentations apparaissent avec les masses m_0, m_1, m_2.

Posant

$$M = \lambda_0 \mathcal{C}_0 + \lambda_1 \mathcal{C}_1 + \lambda_2 \mathcal{C}_2 \tag{5}$$

ces conditions nous donnent, pour déterminer λ_0, λ_1, λ_2 le système linéaire

$$\left.\begin{aligned} m_0 &= \lambda_0 - 10\lambda_1 - 5\lambda_2; \qquad m_1 = \lambda_0 - 2\lambda_1 + 3\lambda_2; \\ m_2 &= \lambda_0 - 2\lambda_1 + 3\lambda_2, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

d'où nous tirons

$$\left.\begin{aligned} 16\lambda_1 &= 2m_1 - m_2 - m_0; \\ 16\lambda_2 &= -2m_1 + 3m_2 - m_0; \\ 16\lambda_0 &= 10m_1 + 5m_2 + m_0 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

et, par suite,

$$\begin{aligned} 16M = m_0[\mathcal{C}_0 - \mathcal{C}_1 - \mathcal{C}_2] + m_1[10\mathcal{C}_0 + 2\mathcal{C}_1 - 2\mathcal{C}_2] \\ + m_2[5\mathcal{C}_0 - \mathcal{C}_1 + 3\mathcal{C}_2]. \end{aligned} \tag{8}$$

Nous avons montré antérieurement que pour S_0, on a $C_\mu = -1$, $\Gamma^\mu = 0$, l'équation (1) se réduisant à

$$0 = m_0 c \Phi. \tag{9}$$

Cette équation ne pouvait admettre pour solution que $\Phi = 0$ à moins que l'on ait $m_0 = 0$, ce qui entraînerait également une masse nulle pour les représentations $S_{\rm I}$ et $S_{\rm II}$.

Ici, avec la méthode de M. Van Isacker, nous écrivons, au lieu de (1),

$$[P_\mu \Gamma^\mu + iMc]\Phi = 0 \tag{10}$$

et nous pouvons poser $m_0 = 0$ de façon à satisfaire à (9) avec Φ quelconque sans pour cela annuler la masse dans les représentations $S_{\rm I}$ et $S_{\rm II}$.

M. Van Isacker a considéré que cette propriété permettait de définir une vraie solution d'annihilation. Ceci nous semble assez discutable car, en réalité, l'équation (9) disparaît complètement et l'on ne peut dire qu'elle permet de définir une solution possédant les caractères qu'il semble que l'on doive attribuer à la fonction d'annihilation : fonction d'ondes invariante et constante.

Il nous semblé plus intéressant, dans ce but, d'examiner le cas où nous prenons à la fois $m_0 = 0$ et $m_2 = 0$ avec $m_1 \neq 0$.

La réduction du système nous donne alors, à côté de la représentation $S_{\rm I}$ correspondant au photon maxwellien de M. L. de Broglie, un système pseudo-scalaire dont les fonctions d'ondes sont un pseudo-invariant I_2 et un pseudo-vecteur S^μ satisfaisant aux équations d'ondes

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} I_2 = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial x^\mu} S^\mu = 0. \tag{11}$$

L'état annihilé pourrait être caractérisé par la solution $I_2 =$ const. et, par une fonction vectorielle de divergence nulle, pouvant d'ailleurs être identiquement nulle.

Au point de vue de la théorie du méson, si l'on écarte le système (9) correspondant à S_0 comme non physique, l'équation (10) devient, faisant $m_0 = 0$:

$$\begin{aligned} \{P_\mu \Gamma^\mu + i[m_1 c(10_0\mathcal{C} + 2\mathcal{C}_1 - 2\mathcal{C}_2) \\ + m_2 c(5\mathcal{C}_0 - \mathcal{C}_1 + 3\mathcal{C}_2)]\}\Phi = 0 \end{aligned} \tag{12}$$

et permet de représenter un méson présentant simultanément un état vectoriel de masse m_1 et un état pseudo-scalaire de masse m_2.

Si l'on veut introduire simultanément les quatre types de mésons considérés par N. Kemmer, l'équation (10) ne peut suffire.

Toutefois, nous remarquons que l'on obtiendra une théorie satisfaisante, si nous considérons, au lieu de (1), l'équation de même forme

$$[P_\alpha \Gamma^\alpha + i m_0 c]\Phi = 0 \tag{13}$$

mais étendue à cinq dimensions en posant encore

$$P_\alpha = i\hbar \frac{\partial}{\partial x^\alpha} + \varepsilon A_\alpha \qquad (\alpha = 1, 2, 3, 4, 5) \tag{14}$$

complétée par les conditions

$$A_5 = 0, \qquad \frac{\partial}{\partial x^5}\Phi = 0. \tag{15}$$

Les Γ^α forment un système de 5 matrices liées par les relations

$$\Gamma^\alpha \Gamma^\beta \Gamma^\gamma + \Gamma^\gamma \Gamma^\beta \Gamma^\alpha = \delta_{\beta\gamma}\Gamma^\alpha + \delta_{\alpha\beta}\Gamma^\gamma. \tag{16}$$

Par combinaison des Γ^α et des $C_\alpha = 2(\Gamma^\alpha)^2 - 1$, on forme 462 matrices linéairement indépen-

[2] Louis de Broglie, *Une nouvelle théorie de la lumière*, I et II.

[3] N. Kemmer, *Proc. Roy. Soc.*, A, 1939, **173**, p. 91.

[4] M. Van Isacker, *C. R. Acad. Sc., Paris*, 23 juin 1947, **224**, p. 1758-1760.

dantes (⁵) commutant toutes avec les cinq commutateurs :

$$\left.\begin{array}{l} \mathcal{C}_0 = 1, \qquad \mathcal{C}_1 = C_1 C_2 C_3 C_4 C_5, \\ \mathcal{C}_2 = \Sigma C_\alpha - \Sigma C_{\alpha\beta}, \\ \mathcal{C}_3 = \Sigma C_\alpha C_\beta C_\gamma - \Sigma C_\alpha C_\beta C_\gamma C_\delta = -\mathcal{C}_1 \mathcal{C}_2, \\ \mathcal{C}_4 = \Gamma^{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon} + \Gamma^{\alpha\beta\delta\gamma\varepsilon} + \Gamma^{\beta\alpha\gamma\varepsilon\delta} + \Gamma^{\beta\alpha\gamma\delta\varepsilon} + \Gamma^{\beta\alpha\delta\gamma\varepsilon} \\ \qquad + \Gamma^{\gamma\alpha\delta\beta\varepsilon} + \Gamma^{\alpha\delta\beta\varepsilon\gamma} + \Gamma^{\alpha\gamma\beta\varepsilon\delta} + \Gamma^{\alpha\gamma\beta\delta\varepsilon} + \Gamma^{\alpha\beta\gamma\varepsilon\delta}, \end{array}\right\} \quad (17)$$

où

$$\Gamma^{\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon} = \Gamma^\alpha \Gamma^\beta \Gamma^\gamma \Gamma^\delta \Gamma^\varepsilon$$

Aux valeurs propres de ces matrices, correspondent cinq représentations irréductibles : S_0, $S_{\rm I}$, $S_{\rm II}$, $S_{\rm III}$, $S_{\rm IV}$ de rangs $n = 1$, 15, 6, 10 et 10 suivant le tableau de correspondance.

	$\mathcal{C}_0$.	$\mathcal{C}_1$.	$\mathcal{C}_2$.	$\mathcal{C}_3$.	$\mathcal{C}_4$.	n.
S_0	1	−1	−15	−15	0	1
$S_{\rm I}$	1	−1	1	1	0	15
$S_{\rm II}$	1	1	−5	5	0	6
$S_{\rm III}$	1	1	3	−3	1	10
$S_{\rm IV}$	1	1	3	−3	−1	10

Considérant ces représentations, nous pouvons généraliser le procédé de M. Van Isacker en remplaçant l'équation (13) par l'équation

$$[P_\alpha \Gamma^\alpha + i M c]\Phi = 0, \quad (18)$$

où

$$M = \lambda_0 \mathcal{C}_0 + \lambda_1 \mathcal{C}_1 + \lambda_2 \mathcal{C}_2 + \lambda_3 \mathcal{C}_3 + \lambda_4 \mathcal{C}_4. \quad (19)$$

Nous déterminons les coefficients λ en résolvant le système

$$\left.\begin{array}{l} m_0 = \lambda_0 - \lambda_1 - 15\lambda_2 - 15\lambda_3, \\ m_1 = \lambda_0 - \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \\ m_2 = \lambda_0 + \lambda_1 - 5\lambda_2 + 5\lambda_3, \\ m_3 = \lambda_0 + \lambda_1 + 3\lambda_2 - 3\lambda_3 + \lambda_4, \\ m_4 = \lambda_0 + \lambda_1 + 3\lambda_2 - 3\lambda_3 - \lambda_4, \end{array}\right\} \quad (20)$$

d'où nous tirons

$$\left.\begin{array}{l} 32\lambda_0 = -m_0 + 15 m_1 + 6 m_2 + 5 m_3 + 5 m_4, \\ 32\lambda_1 = -m_0 - 15 m_1 + 6 m_2 + 5 m_3 + 5 m_4, \\ 32\lambda_2 = -m_0 + m_1 - 2 m_2 + m_3 + m_4, \\ 32\lambda_4 = 16 m_3 - 16 m_4, \end{array}\right\} \quad (21)$$

et, par suite,

$$\begin{array}{l} 32 M = -m_0[\mathcal{C}_0 + \mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 + C_3] \\ \quad + m_1[15\mathcal{C}_0 - 15\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 + \mathcal{C}_3] \\ \quad + m_2[6\mathcal{C}_0 + 6\mathcal{C}_1 - 2\mathcal{C}_2 + 2\mathcal{C}_3] \\ \quad + m_3[5\mathcal{C}_0 + 5\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 - \mathcal{C}_3 + 16\mathcal{C}_4] \\ \quad + m_4[5\mathcal{C}_0 + 5\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 - \mathcal{C}_3 - 16\mathcal{C}_4]. \end{array} \quad (22)$$

Par réduction du système (16), l'équation d'ondes (18) nous donnera cinq équations d'ondes dont les coefficients de masse seront m_0, m_1, m_2, m_3 m_4.

(⁵) Pour l'étude détaillée de la réductibilité du système (16) *voir* G. Petiau, *Revue Scientifique*, 1945, **83**, p. 67-74.

Nous obtenons ainsi :

1° Avec la représentation S_0 de rang 1, une équation unique qui s'écrit encore

$$0 = m_0 c \Phi. \quad (23)$$

Si nous posons $m_0 = 0$, nous pouvons encore dire, avec M. Van Isacker, que nous écrivons une équation admettant pour solution une fonction d'annihilation ou bien considérer que nous éliminons ainsi cette équation de caractère non physique.

2° Avec la représentation $S_{\rm I}$ de rang $n = 15$, nous avons une équation d'ondes représentant un méson vectoriel dans l'espace $\mathbf{R}_5$. Cette équation nous donne, dans $\mathbf{R}_4$ avec la condition (15), les équations des photons maxwellien et non maxwellien de M. L. de Broglie avec le terme de masse commun m_1 ou encore le méson de Möller-Rosenfeld, réunion d'un méson vectoriel et d'un méson pseudoscalaire possédant les mêmes constantes d'interaction avec la matière. On montre, dans ce cas, que les fonctions d'ondes se représentent par un vecteur Φ_α à cinq composantes et par un tenseur antisymétrique du second ordre $\Phi_{\alpha\beta} = -\Phi_{\beta\alpha}$ à 10 composantes (α, $\beta = 1, 2, 3, 4, 5$). L'interaction avec un nucléon caractérisé par des grandeurs covariantes U_α, $U_{\alpha\beta}$ s'écrit

$$g\, U_\alpha \Phi^\alpha + f\, U_{\alpha\beta} \Phi^{\alpha\beta} \quad (23)$$

et se décompose dans $\mathbf{R}_4$ en donnant

$$\left.\begin{array}{c} g\, U_\mu \Phi^\mu + f\, U_{\mu\nu} \Phi^{\mu\nu} + g\, U_5 \Phi^5 + f\, U_{5\mu} \Phi^{5\mu} \\ (\mu, \nu = 1, 2, 3, 4) \end{array}\right\} \quad (25)$$

c'est-à-dire les termes d'interaction correspondant à un méson vectoriel et à un méson pseudo-scalaire avec seulement deux constantes f et g, tandis que la considération indépendante des interactions par mésons vectoriels et par mésons pseudo-scalaires conduit à écrire

$$g_1 U_\mu \Phi^\mu + f_1 U_{\mu\nu} \Phi^{\mu\nu} + g_2 U_5 \Phi^5 + f_2 U_{5\mu} \Phi^{5\mu} \quad (26)$$

en introduisant quatre constantes g_1, g_2, f_1, f_2.

3° La représentation $S_{\rm II}$ de rang $n = 6$ correspond à un méson scalaire possédant, dans l'espace $\mathbf{R}_5$, une fonction d'ondes à 6 composantes : un invariant Φ_0, un vecteur Φ_α à cinq composantes. Ces fonctions d'ondes satisfont au système

$$\partial_\mu \Phi_0 - \frac{m_2}{\hbar} c \Phi_\alpha = 0, \qquad \partial_\alpha \Phi^\alpha - \frac{m_2}{\hbar} c \Phi_0 = 0 \quad (27)$$

et nous donnent, dans $\mathbf{R}_4$ d'une part, un système scalaire

$$\partial_\mu \Phi_0 - \frac{m_2}{\hbar} c \Phi_\mu = 0, \qquad \partial_\mu \Phi^\mu - \frac{m_2}{\hbar} c \Phi_0 = 0 \quad (28)$$

et, d'autre part, tenant compte de la condition (15), $\frac{\partial}{\partial x^5}\Phi = 0$, une équation de la forme

$$m_2 c \Phi_5 = 0. \quad (29)$$

Cette équation est satisfaite, soit si nous posons $\Phi_5 = 0$, soit si nous posons $m_2 = 0$.

Mais cette dernière condition nous donne, pour le système (28) de $\mathbf{R}_4$,

$$\partial_\mu \Phi_0 = 0, \qquad \partial_\mu \Phi^\mu = 0 \tag{30}$$

et nous conduit à considérer la fonction Φ_0 invariante et constante. Cette fonction Φ_0 nous semble constituer une fonction d'annihilation possédant les caractères convenables et mieux définie que la solution de M. Van Isacker.

4° Avec les représentations S_{III} et S_{IV} de rangs 10, nous obtenons deux équations d'ondes correspondant à des mésons l'un vectoriel, l'autre pseudo-vectoriel, définis dans $\mathbf{R}_5$ et gardant leurs caractères dans $\mathbf{R}_4$.

L'application de la méthode de M. Van Isacker pour l'adaptation de facteurs de masse différents aux différentes représentations nous permet donc d'obtenir, à partir du système des matrices du corpuscule de spin total maximum $\frac{h}{2\pi}$ définies dans l'espace à cinq dimensions, un système de quatre mésons de masses distinctes : un méson de Möller-Rosenfeld de masse m_1 composé d'un méson vectoriel et d'un méson pseudo-scalaire associés, un méson scalaire de masse m_2, deux mésons de masses m_3 et m_4 l'un vectoriel, l'autre pseudo-vectoriel. L'hypothèse $m_2 = 0$ permet de trouver une solution d'annihilation possédant des caractères convenables.

L'examen du tableau des valeurs propres des commutateurs du système algébrique des Γ^α montre que la condition $\mathcal{C}_1 = -1$ ramène le système aux représentations S_0 et S_{I} donnant le système des équations du photon de M. L. de Broglie avec, si $m_0 = 0$ la solution d'annihilation de M. Van Isacker ou la théorie du méson de Möller-Rosenfeld.

La condition $\mathcal{C}_1 = 1$ ramène, au contraire, le système aux deux mésons vectoriel et pseudo-vectoriel et au méson scalaire donnant, si nous faisons $m_2 = 0$ une fonction d'annihilation acceptable.

Les conditions $\mathcal{C}_1 = 1$, $\mathcal{C}_2 = 3$, $\mathcal{C}_3 = -3$ écartent la représentation S_{II} de rang 6 et ne laissent subsister que les deux mésons vectoriel et pseudo-vectoriel le terme de masse s'écrivant alors

$$M = \frac{m_3 + m_4}{2} + \frac{m_3 - m_4}{2}\mathcal{C}_4. \tag{31}$$

La théorie considérée permet également d'introduire un système possédant des états de charge différents suivant les représentations en écrivant le système (18) sous la forme

$$\left[ih\frac{\partial}{\partial x^\alpha}\Gamma^\alpha + \frac{1}{c}EA_\alpha\Gamma^\alpha + iMc\right]\Phi = 0 \tag{32}$$

en désignant par E la matrice de charge électrique telle que

$$\begin{aligned} 32E = &- e_0[\mathcal{C}_0 + \mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 + \mathcal{C}_3] \\ &+ e_1[15\mathcal{C}_0 - 15\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 + \mathcal{C}_3] \\ &+ e_2[6\mathcal{C}_0 + 6\mathcal{C}_1 - 2\mathcal{C}_2 + 2\mathcal{C}_3] \\ &+ e_3[5\mathcal{C}_0 + 5\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 - \mathcal{C}_3 + 16\mathcal{C}_4] \\ &+ e_4[5\mathcal{C}_0 + 5\mathcal{C}_1 + \mathcal{C}_2 - \mathcal{C}_3 - 16\mathcal{C}_4]. \end{aligned} \tag{33}$$

L'introduction de cette matrice attribue les charges $e_0, e_1, e_2, e_3, e_4, > 0, < 0$ ou nulles aux différentes représentations. Toutefois, on voit immédiatement que e_0 n'intervient pas et peut être pris nul car les matrices Γ^α sont toutes nulles dans la représentation S_0.

L'équation (32) est compatible avec la condition d'invariance de jauge du potentiel électromagnétique.

En effet, soit

$$A_\alpha = A'_\alpha + \frac{\partial}{\partial x^\alpha}F, \tag{34}$$

F étant un scalaire, l'équation (32) s'écrit

$$\left\{p_\alpha\Gamma^\alpha + \frac{1}{c}\left[EA'_\alpha\Gamma^\alpha + E\frac{\partial F}{\partial x^\alpha}\Gamma^\alpha\right] + iMc\right\}\Phi = 0. \tag{35}$$

Posant

$$\Phi = \Phi' e^{-\frac{i}{h}\frac{E}{c}F} \tag{36}$$

nous en tirons

$$p_\alpha\Phi = \left[p_\alpha\Phi' + \frac{E}{c}\frac{\partial F}{\partial x^\alpha}\Phi'\right]e^{-\frac{i}{h}\frac{E}{c}F} \tag{37}$$

et tenant compte de la commutation de E et des Γ^α,

$$\left[p_\alpha\Gamma^\alpha + \frac{E}{c}A'_\alpha\Gamma^\alpha + iMc\right]\Phi' = 0. \tag{38}$$

De même, en posant

$$\Gamma^{\alpha\beta} = \Gamma^\beta\Gamma^\alpha - \Gamma^\beta\Gamma^\alpha,$$

nous pouvons associer des moments magnétiques propres avec différentes représentations en ajoutant, dans l'équation d'ondes (32), le terme d'interaction

$$G\Gamma^{\alpha\beta}F_{\alpha\beta},$$

G désignant une matrice analogue à E dans laquelle les moments magnétiques propres μ_0, μ_1, μ_2, μ_3, μ_4 remplaçent les charges e_0, e_1, e_2, e_3, e_4, $F_{\alpha\beta}$ représentant le champ électromagnétique extérieur de composantes $F_{\mu\nu}$ (E, H) et $F_{5\mu} = 0$.

Manuscrit reçu le 24 mai 1948.

Le Gérant : Maurice Blondin. 130562 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1948.